

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(2)

特開平10-70121

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1溶剤および第2溶剤内に分散された、少なくとも一部が加水分解された金属アルコキシドを含むエーロゲル前駆物質ゾルを提供する工程と、前記第1溶剤の実質的な蒸発を防止しながら前記第2溶剤のほぼすべてを蒸発させ、ゾルが多孔質の固体および孔内流体を含むゲルを形成できるようにする工程と、乾燥工程までに前記ゾルからの前記第1溶剤の実質的な蒸発を防止し続ける工程とを備え、前記乾燥工程が多孔質固体の実質的な崩壊を生じることなく、非過臨界的乾燥雰囲気内で孔内流体を除くことにより乾燥したエーロゲルを形成し、よって乾燥エーロゲルの骨格状密度が前記エーロゲル前駆物質ゾル内の前記第1溶剤に対する前記金属アルコキシドの容積比によってほぼ決定される、ナノ多孔質エーロゲルを形成する非過臨界的方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は一般に、ナノ多孔質（孔径がナノメートルの大きさの微細多孔質）誘電体のエーロゲル薄膜製造に適したデポジット方法を含む、半導体基板上に薄膜ナノ多孔質エーロゲルをデポジットする方法および前駆物質に関する。

【0002】

【従来技術】 エーロゲルは多孔質のシリカ材料であり、膜（例えば半導体デバイス上に設けられる電気絶縁体または光学的コーティング）またはバルク（例えば熱絶縁体）のような種々の用途に対し使用できる。説明を簡単にするため、本明細書における実施例は半導体デバイス上に設けられる電気絶縁体として主に使用するものとする。

【0003】 半導体はコンピュータおよびテレビのような電子デバイス用の集積回路で広く使用されている。半導体および電子機器メーカーのみならずエンドユーザーも、消費電力が少ないが、より小さいパッケージでより短い時間で作動できる集積回路を望んでいる。しかしながら、これら要望の多くは互いに矛盾するものである。例えば、所定の回路で大きさを0.5ミクロン〜0.25ミクロンへ縮小するだけでエネルギー消費量および熱の発生が30%だけ増加し得る。また、寸法を小さくする結果、一般にチップ間で信号を送る導線の間の容量結合すなわちクロストークが増えることとなる。このような効果は達成できる速度を制限するだけでなく、デバイスの適正な作動を保証するのに使用されるノイズマージンを劣化する。エネルギーの使用量/熱発生量およびクロストーク効果を減少する1つの方法は、導線を分離する絶縁体、すなわち誘電体の誘電率を増すことである。ルナード外に発行された米国特許第5,470,802号は、これら解決方法のうちのいくつかに対する背景技

2

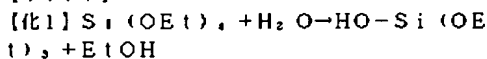
術を提供するものである。

【0004】 ある種の材料、すなわちナノ多孔質誘電体には半導体製造のための最も将来性のある新材料のうちのいくつかが含まれる。これら誘電体材料は、例えばシリカのような固体構造を含み、この固体構造は一般に数ナノメートルの大きさの直径を有する孔の相互に絡み合ったネットワークが通っている。これら材料には極めて大きな多孔率を形成でき、これに対応して誘電率は一般に密なシリカの誘電率の半分よりも小さくなる。しかしながら、大きな多孔率にも拘わらず強度が大きく、現在のほとんどの半導体製造プロセスとのコンパチビリティに優れたナノ多孔質の誘電体を製造できることが判っている。従って、ナノ多孔質の誘電体は一般的な半導体誘電体、例えば密なシリカに対する可能性のある低誘電率の置換物となる。

【0005】 ナノ多孔質の誘電体を形成するための好ましい方法は、ゾルーゲル技術を使用する方法である。ここで、「ゾルーゲル」なる用語は製品を記述する用語ではなく、液体内の固体粒子のコロイド状サスペンションであるゾルが固体粒子の成長および相互結合によりゲルに変化する反応機構を意味する用語である。ゾル内で反応が継続することによりゾル内の1つ以上の分子が最終的に巨視的な大きさに達し、ほぼゾル内全体にわたって延びる固体ネットワークを形成し得るという1つの理論がある。この点で（ゲル点と称される）において、この物質はゲルと称されている。このような定義によれば、ゲルとは連続的な液相を囲む連続的な固体骨格を含む物質のことである。骨格が多孔質であれば、本明細書で使用する用語「ゲル」とは孔内の流体を囲む連続多孔固体構造を意味する。

【0006】 ゾルを形成する1つの方法には、加水分解と縮合反応を利用する方法があり、これら反応により溶液内の多官能モノマーが重合し、比較的大きな分岐の多い粒子となり得る。かかる重合に適した多くのモノマーとして金属アルコキシがある。例えばテトラエトキシシラン（TEOS）モノマーは次の反応により水中で一部が加水分解し得る。

【0007】



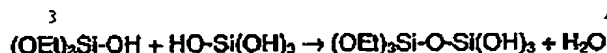
【0008】 反応条件は各モノマーがこれを部分的または完全に加水分解するような所望の回数の加水分解反応を平均として行うように制御できる。完全に加水分解されたTEOSは $\text{Si}(\text{OH})_4$ となる。分子が少なくとも部分的に加水分解されると、2つの分子は次のような縮合反応で共に結合し得る。

【0009】

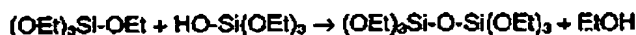
【化2】

(3)

特開平10-70121



または



【0010】よって、2つの分子の結合によりオリゴマーが形成され、水またはエタノール分子を遊離する。これら反応によって形成されたオリゴマー内のSi-O-Si結合は、各端部に更に加水分解および縮合するのに利用できる3つの部位を有する。従って、文字どおり数千個のモノマーから1つの分岐の多いポリマー分子を形成するよう、この分子に多少ランダム状に付加的モノマーすなわちオリゴマーを付加することができる。本明細書に記載したオリゴマー化された金属アルコキシは、少なくとも2つのアルコキシモノマーから形成された分子を含むが、ゲルを含んでいない。

【0011】ゾーレゲル反応はキセロゲルおよびエーロゲル膜堆積（デポジション）のための基礎となる。代表的な薄膜キセロゲルプロセスではゲル化していない前駆物質のゾルを（例えばスプレーコーティング、浸漬コーティングまたはスピニングコーティングにより）基板に塗布し、厚さが数ミクロン以下の大きさの薄膜を形成し、これをゲル化し、乾燥して密な膜を形成できる。前駆物質のゾルは原液と溶剤を含むことが多く、ゲル化を速くするために前駆物質のゾルのpHを変えるゲル化触媒を含むこともある。コーティング中およびコーティング後はゾルの薄膜内の揮発性成分は通常急速に蒸発する。従って、膜が急速に崩壊して密な膜となる際にデポジション、ゲル化および乾燥段階が（少なくともある程度）同時に生じ得る。これと対照的にエーロゲルプロセスは湿潤ゲルの乾燥中に主に孔の崩壊を防止することにより、キセロゲルプロセスと異なっている。孔の崩壊を防止するいくつかの方法として（上記米国特許第5,470,802号に記載されているような）縮合禁止改質剤により湿潤ゲルを処理する方法と、過臨界的に孔内の流体を抽出する方法がある。

【0012】エーロゲルとキセロゲルとは半導体薄膜のナノ多孔質誘電体用には2つの乾燥ゲル材料として好ましい。代表的な薄膜キセロゲル方法は限定された多孔率（大きな孔径で60%までであるが、一般にはサブミクロンの半導体製造で有効な孔径ではほぼ50%より低い）を有する膜を製造する。従来のキセロゲルのいくつかは50%より大きい多孔率を有するが、これら従来のキセロゲルはほぼ大きな孔径（一般に100nm以上）を有していた。これら大きな孔径のゲルは機械的強度がかなり小さい。更にこのような大きな孔径により、ゲルはマイクロ回路上の小さい（一般に1マイクロメートルより小さく、潜在的には100nmより小さい）パターン形成されたギャップを充填するのに不適当とな

り、それらの光学的膜の用途をそれよりも長い波長だけに限定されている。他方、ナノ多孔質のエーロゲル薄膜は極めて微細な孔径と関連したほとんど望ましい多孔率を形成できる。一般に、ここで使用されるナノ多孔質材料は約25nmより小さく、好ましくは20nmより小さい（より好ましくは10ナノメートル、更により好ましくは5ナノメートルより小）平均孔径を有する。この方法を使用する多くの配合では半導体用の代表的なナノ多孔質材料は全体に少なくとも1nmの平均孔径を有し得るが、少なくとも3nmの平均孔径を有することのほうが多い。ナノ多孔質無機誘電体はナノ多孔質金属酸化物、特にナノ多孔質シリカを有する。

【0013】

【発明が解決使用とする課題】多くのナノ多孔質薄膜用途では光学的膜として、またはマイクロ電子技術で使用されるエーロゲルおよびキセロゲルでは、膜厚およびエーロゲルの密度を正確に制御することが好ましい。機械的強度、孔径および誘電率を含む膜のいくつかの重要な性質は、エーロゲルの密度に関連している。現在ではエーロゲルの密度および膜厚はゾルを基板に塗布した時のゾルの粘性に関連していることが判っている。このことは、これまで認識されていない問題を提起している。この問題とは、従来の前駆物質のゾルおよびデポジション方法を用いると、エーロゲルの密度と膜厚の双方を独立して、かつ正確に制御することが極めて困難であるということである。

【0014】ナノ多孔質誘電体薄膜はパターン化されたウェーハにデポジットでき、パターン化された導線レベルにデポジットされることが多い。現在ではかかる導線間のギャップが正しく充填され続け、ゲルの表面がほぼプレーナー（平面）状に留まるように保証するため、ゲル化が開始する前にゾルのデポジションを完了しなければならないことが判っている。この目的のために、ゲル化後、例えばエーシング中に孔内の流体が大幅に蒸発しないことも好ましい。不幸なことに、プロセスを簡略化するためにデポジション後はできるだけ速やかにゲル点に到達できることも好ましく、薄膜のゲル化をスピードアップする1つの方法は蒸発するように放置することである。エーロゲルデポジション用に適した前駆体ゾルは膜厚、エーロゲル密度、ギャップの充填および平面度を制御でき、デポジション前に比較的安定であり、デポジション後も比較的速やかにゲル化し、かなりの蒸発をすることなくエーシングするものでなければならないと認識されている。

(4)

特開平10-70121

5

【0015】多溶剤前駆物質ゾルからエージング薄膜を制御しながらデポジットできる方法が現在では見いだされている。この方法ではゾルの粘性と膜厚とを比較的別々に制御できる。これにより膜厚は第1の既知の値から溶剤の比率およびスピニング条件によって設定可能な第2の既知の値へ短時間で変更可能となるので、膜厚をエーロゲル密度と独立して維持し、高速ゲル化が可能となる。しかしながら同時に、スピニング条件および膜厚と別個にデポジション前に前駆物質ゾル内で乾燥時の膜内の固体と液体の比率（従ってエーロゲルの密度）を正確に決定できる。

【0016】デポジションの問題と粘性制御および密度制御の副次的問題をこのように新しく分けたととしても、我々の経験ではキセロゲルおよびエーロゲルを形成するための薄膜ゾルゲル技術では一般に、乾燥前、例えばゲル化後およびエージング中の蒸発を制限するよう、ある方法、例えば雰囲気制御が一般に必要であることが判っている。原則的にはこの蒸発速度制御はウェーハ上の溶剤蒸気密度を制御することによって達成できる。しかしながら我々の経験では溶剤の蒸発レートは蒸気密度および温度のわずかな変化に極めて影響されることが判っている。このプロセスを有効に理解できるようにするため、我々はウェーハからのいくつかの溶剤の等温蒸発を%濃度の関数としてモデル化した。これら溶剤のいくつかに対する周辺温度での蒸発レートが図1に示されている。この蒸発をプロセス時の問題としないようにするためには、蒸発レートと処理時間（好ましくは数分の大きさ）の積を膜厚よりも大幅に小さくしなければならない。このことは、エタノールのような溶剤に対してはウェーハ上の雰囲気を90%を超える飽和度に維持しなければならないことを示唆している。しかしながら雰囲気が飽和状態または過飽和状態に達することができようようにすることに関連する問題が生じ得る。この問題のいくつかは薄膜上の雰囲気成分の凝縮と関連している。ゲル化した薄膜またはゲル化していない薄膜上での凝縮は十分にエージングされていない膜内に欠陥を生じさせることが判っている。従って、一般に成分を飽和させないように雰囲気を制御することが好ましい。

【0017】

【課題を解決するための手段】我々は高揮発性の溶剤を使用することなく、かつ溶剤の雰囲気を正確に制御することなく、雰囲気をあまり制御しないで低揮発性溶剤を使用することがより良好な解決策であることを発見した。この前提条件を検討したところ、グリセロールが優れた溶剤となることを発見した。

【0018】グリセロールを使用することによりデポジット中、ゲル化中および/またはエージング中の必要な雰囲気制御を（従来の溶剤と比較して）ゆるやかにできる。この理由は、まだ飽和を回避することは好ましいが、過度の蒸発をすることなく雰囲気溶剤の濃度を低か

6

できるからである。図2は、温度および雰囲気溶剤の濃度と共にグリセロールの蒸発レートがどのように変化するかを示している。我々の経験によれば、グリセロールを用いると雰囲気を全く制御することなく、またはほぼ制御することなく、デポジット、ゲル化およびエージングにより許可できるゲルを形成できることが判った。

【0019】ナノ多孔質の誘電体を製造する際には湿潤ゲル薄膜にエージングとして知られているプロセスを施すことが好ましい。加水分解および縮合反応はゲル点で停止せず、反応が目的を果たして停止するまでゲルを再構成し、エージングし続ける。エージング中、固体構造部分の優先的な溶解および再デポジションにより強度が増し、孔径がより均一となり、乾燥中の孔の耐崩壊性が増すことを含む有利な結果が得られると考えられる。不幸なことにバルクゲルに使用される従来のエージング技術は半導体プロセスにおける薄膜のエージングにはあまり適しておらず、この理由の一部はこのエージング技術は一般に基板を液体に浸漬することを必要とし、かつ一部の理由として完了までに数日または数週間もかかるということも認識している。本発明の1つの特徴として、湿潤ゲル薄膜を液体に浸漬したり、早期に乾燥したりすることを行わず、かつ驚くことにかかる薄膜を数分でエージングできる気相エージング技術が挙げられる。

【0020】また、エーロゲルは膜またはバルク状態を含む種々の用途に対して使用できるナノ多孔質材料である。しかしながら、膜製造プロセスで生じる問題はバルクプロセス時の問題と異なっているので、実際には膜処理はバルク処理に類似していないと認識すべきである。

【0021】一般に、飽和状態の雰囲気内でのエージングは液体浸漬エージングに関連した問題を防止することを発見した。更に本発明のこの特徴によれば、高温で湿潤ゲルをエージングするためのいくつかの解決方法が提供される。この方法は湿潤ゲルが孔内の低沸点液を元々含んでいる場合でも使用できる。しかしながらこれら方法は、低揮発性溶剤を用いる場合に、より良好に働く。最後に、本発明のこの特徴によれば、エージングをスピードアップするため、エージング雰囲気にオプションの気相エージング触媒を添加することが考慮される。

【0022】薄膜はエージングが生じるため、所定期間の間、極めて一定に保持すべき極めて少量の孔内流体を含むので薄膜形成時に湿潤ゲルをエージングすることは困難である。エージングによってネットワークを強化する前に膜から孔内流体が蒸発する場合、膜はキセロゲル状に密となる傾向がある。他方、ネットワークが強化される前に雰囲気から薄膜上に過度の孔内流体が凝縮する場合、これによりエージングプロセスが局部的に乱されることがある。

【0023】従って、エージング中の孔内流体の蒸発レートを制御するある方法は、エージング薄膜製造に有益であると認識している。基本的にはエージング中の蒸発

(5)

特開平10-70121

7

レート制御はウェーハ上の孔内流体蒸気濃度を積極的に制御することによって達成できる。しかしながら150 mmのウェーハにデポジットされる、例えば1 mmの厚さの70%多孔質潤滑ゲルに含まれる孔内流体の総量はわずか約0.012 mLであり、この量は流体の1つの3 mm径の液滴に容易に適合する。半導体ウェーハ上のナノ多孔質誘電体に使用される代表的な薄膜は、約1000分の1の厚みである。従って、エーijing中に例えばわずか1%またはそれ以下の孔内流体の蒸発ができるように(雰囲気加剤を加えたり、これから除くことにより)孔内流体の蒸気濃度を積極的に制御することにより、困難なことが生じる。すなわち薄膜の表面積が広く、孔内流体のばらつきに対する許容度が極めて小さくなることである。特にこれまで膜製造プロセスが実際上明らかに不可能であった高温での高速エーijingをするには、蒸発および凝縮制御が特に重要である。

【0024】我々はウェーハ上での孔内流体蒸気濃度を積極的に制御することなく、蒸発制御レートの問題を克服した。このような蒸気濃度の代わりに極めて小容積のチャンバー内でウェーハを処理し、潤滑ゲル膜内に含まれる極めて少量の孔内流体を自然に蒸発させることにより、処理雰囲気が孔内流体内で実質的に飽和状態となる。実質的に飽和状態の処理雰囲気内で、ある点でウェーハを冷却しないで、この方法は特に高温処理中に一般に避けなければならない凝縮の問題も解決している。

【0025】本明細書には半導体基板に薄膜のナノ多孔質誘電体を形成する方法が開示されている。この方法は、半導体基板を設ける工程と、この基板にナノ多孔質のエーiroゲル前駆物質ゾルをデポジットする工程を含む。このエーiroゲル前駆物質ゾルは金属基エーiroゲル前駆物質反応体とグリセロールを含む第1溶剤とを備え、反応体における金属原子に対するグリセロールの分子のモル比は少なくとも1:16である。この方法は更に、デポジットされたゾルにより多孔質固体および孔内流体を含むゲルを形成する工程と、多孔質固体を実質的に崩壊することなく乾燥雰囲気内で孔内流体を除去することにより乾燥したナノ多孔質誘電体を形成する工程を更に含む。この方法では、誘電体形成工程中の乾燥雰囲気の圧力は孔内流体の臨界圧力よりも低く、大気圧に近いことが好ましい。好ましくはエーiroゲル前駆物質反応体は金属アルコキシド、少なくとも一部が加水分解された金属アルコキシド、粒状金属酸化物およびこれらの組み合わせから成る群から選択できる。好ましくはエーiroゲル前駆物質反応体はシリコンを含む。ある実施例ではエーiroゲル前駆物質反応体はTEOSであり、一般に反応体における金属原子に対するグリセロールの分子のモル比は12:1以下であり、好ましくは、反応体における金属原子に対するグリセロールの分子のモル比は1:2~12:1の間である。ある実施例では、反応体における金属原子に対するグリセロールの分子のモル比は2、

8

5:1~12:1の間である。本方法ではナノ多孔質誘電体が60%よりも大きい多孔率および25 nmよりも小さい平均孔径を有することも好ましい。ある実施例では、エーiroゲル前駆物質は第2溶剤も含む。好ましくはこの第2溶剤はグリセロールの沸点よりも低い沸点を有する。ある実施例ではこの第2溶剤はエタノールである。ある実施例では第1溶剤はグリコール、好ましくはエチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオールおよびこれらの組み合わせから成る群から選択されたグリコールも含む。ある実施例ではエーijing後で、かつ乾燥前にエーijing流体を乾燥流体に置換する。これにより、より速く蒸発し、適当な低い表面張力を有する流体による高速の低温(例えば常温)での乾燥が可能となる。これら乾燥流体の例としてはヘプタン、エタノール、アセトン、2-エチルブチルアルコールおよびある種のアルコールと水の混合物が挙げられる。

【0026】従って、本発明は雰囲気制御を行うことなく、制御された多孔率の薄膜ナノ多孔質エーiroゲルをデポジットし、ゲル化し、エーijingし、乾燥できるようにするものである。別の特徴によれば、本発明は受動的な雰囲気制御、例えばエーijingチャンバーの容積を限定するだけで、制御された多孔率の薄膜ナノ多孔質エーiroゲルをデポジットし、ゲル化し、高温で急速エーijingし、乾燥できるようにするものである。

【0027】次の図面を参照すれば、種々の特徴および利点を含む本発明について最良に理解できよう。

【0028】

【発明の実施の態様】代表的なゾーゲル薄膜プロセスは乾燥時に崩壊し、密となるゲルを製造し、よってわずか数%の多孔率しか有しないキセロゲルを形成する。キセロゲル膜形成の制御されない乾燥条件下では、全プロセスが数秒内で完了し得るので、薄膜の形成中にデポジション、凝集、ゲル化および乾燥工程を完全に分離することは困難であるか不可能であった。しかしながら、かかる方法は制御可能な低密度の高多孔率の薄膜をデポジットするには一般に適していないことが判った。この理由は、エーiroゲルタイプの乾燥プロセスでは薄膜は乾燥後もほぼ密でない状態に留まり、最終密度は主にゲル化における膜内の固体と液体の比によって決定されるからである。また、特にパターン化されたウェーハを平面状とし、および/またはギャップを充填するのに薄膜が必要な場合、エーiroゲル薄膜デポジションには次の基盤が好ましいことが判った。

- 【0029】1) スピン-オン用途に着した初期粘性
- 2) デポジション時の安定な粘性
- 3) ゲル時間における安定な膜厚
- 4) ゲル時間における所定の固体と液体の比
- 5) デポジション直後のゲル化

【0030】これら条件を満たす従来の前駆物質ゾルお

(6)

特開平10-70121

9

よび方法はまだ見だされていない。しかしながら、本発明によれば、特定の比の少なくとも2つの溶剤で調整されたゾルは、これら条件を満たすように使用できることが判っている。図15を参照すれば、かかる前駆物質ゾルをデポジットし、ゲル化する方法について最良に理解できよう。

【0031】図15に示されるように、時間 $t=0$ では初期膜厚 D_0 および初期粘性 H_0 において、ウェーハに多溶剤タイプの前駆物質ゾルをスピニングできる。このスピニングはウェーハからの低揮発性溶剤の蒸発を大幅に抑制する低揮発性溶剤の部分厚を有する制御された雰囲気内で実行することが好ましい。従って、スピナー作業者の後に低揮発性溶剤を維持し、よって膜厚を D_1 に減少する間の蒸発時間 T_1 の間にウェーハから高揮発性溶剤を優先的に除く。粘性も、主に好ましくは溶剤の除去により、この時間の間、 h_1 に変化する。理想的にはこの時間の間、ゾル内のポリマークラスターの架橋はほとんど生じないことが好ましい。 T_1 の終了時にはほとんどすべての高揮発性溶剤を蒸発すべきであり、この時間において、膜厚は安定するか、またはより低いレートで減少し続けるべきであり、よってゲル時間に膜厚の液体と固体の比を所定の値をし、かつ厚みを所定の値とすべきである。

【0032】時間 T_2 は蒸発時間 T_1 の終了点とゲル時間 T_1 中に生じるゲル点との間を分離させるのが主な目的である。この時間 T_2 は0よりも長いことが好ましい。しかしながら、ある前駆物質、特により高速のゲル化を促進する溶剤、例えばグリセロールを有する前駆物質は、期間 T_1 の終了時までにはゲル化する。更に時間 T_1 または T_2 の間に制御された雰囲気内に気相状態の触媒、例えばアンモニアを導入してもよい。この触媒は薄膜内に拡散することができ、更にゾルを活性化し、高速の架橋を促進する。 T_2 の間は蒸発がほとんど生じないか、または全く生じないことが好ましいが、架橋がポリマークラスターをリンクし続けるにつれて粘性は実質的に増加し始めなければならない。

【0033】ゲル化点後の蒸発の結果、パターン形成されたウェーハに対するギャップ充填および平面度が不良となり得る。従って、ゲル化時間 T_3 の後に蒸発を制限することによりゲルポイントを通過する前に膜厚をほぼ一定に保持することが好ましい。大きなポリマークラスターが最終的に接合し、薄膜を横断するよう連続的なスピニングクラスターを形成するゲルポイントにゾルが接近するにつれて、時間 T_3 の間で粘性が著しく変化することが時々ある。

【0034】この新しい方法の数種の利点は、図15から明らかである。ゾル粘性および膜厚の双方は急速に変化することが認められるが、一般に同時に変化することは認められない。また、膜厚も第1の既知の値から溶剤比率およびスピニング条件によって別々に設定できる第2の

10

公知の値まで変化する。この方法を使用すれば低粘性の膜を塗布し、あらかじめ設定した厚みとなるように迅速に薄くし、所望の密度で容易にゲル化できる。

【0035】先のパラグラフは乾燥されたゲル密度と別個に前駆物質のゾル粘性を変える方法を扶持している。しかしながら、このパラグラフはどの溶剤が最も適当であるかの問いに答えていない。我々の経験によれば、伝統的なエーロゲル溶剤に対する溶剤蒸発レートは蒸気の濃度および温度のわずかな変化に極めて敏感であることがあることが判っている。このプロセスをより良好に理解するため、我々はウェーハからの等温溶剤蒸発を%飽和度の関数としてモデル化した。このモデル化は物質移動理論に基づくものである。この物質移動理論の良好な文献としてはR. B. パード、W. E. スチュワート、E. N. ライトフットによる輸送現象（特に第16章および17章）がある。これら計算はある範囲の溶剤に対して実行されている。図1にはこれら溶剤のいくつかに対する周辺温度の蒸発レートが示されている。この蒸発をプロセス時の問題としないようにするためには、蒸発レートと処理時間（好ましくは数分の大きさ）の積を膜厚よりも大幅に小さくしなければならない。このことは、エタノールのような溶剤に対してはウェーハ上の雰囲気蒸発を90%を超える飽和度に維持しなければならないことを示唆している。しかしながら雰囲気蒸発が飽和状態または超飽和状態に達することができるようになることに関連する問題が生じ得る。この問題のいくつかは薄膜上の雰囲気成分の凝縮と関連している。ゲル化した薄膜またはゲル化していない薄膜上での凝縮は十分にエージングされていない膜内に欠陥を生じさせることが判っている。従って、一般に成分を飽和させないように雰囲気を制御することが好ましい。

【0036】我々は高揮発性の溶剤を使用することなく、かつ溶剤の雰囲気を正確に制御することなく、雰囲気をあまり制御しないで低揮発性溶剤を使用することがより良好な解決策であることを発見した。この前提条件を検討したところ、グリセロールが優れた溶剤となることを発見した。

【0037】グリセロールを使用することによりデポジット中、ゲル化中およびまたはエージング中の必要な雰囲気制御を（従来の溶剤と比較して）ゆるやかにできる。この理由は、まだ飽和を回避することは好ましいが、過度の蒸発をすることなく雰囲気溶剤の濃度を低下できるからである。図2は、温度および雰囲気溶剤の濃度と共にグリセロールの蒸発レートがどのように変化するかを示している。我々の経験によれば、グリセロールを用いると雰囲気を全く制御することなく、またはほぼ制御することなく、デポジット、ゲル化およびエージングにより受け入れ可能なゲルを形成できることが判った。このような最も好ましい方法では、デポジションおよびゲル化中の（実質的に制御されない雰囲気）雰囲気

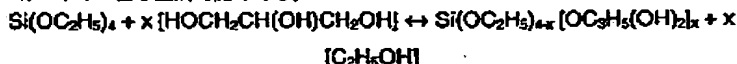
11

制御は一般にクリーンルームの温度および湿度制御に限定されるが、ウェーハおよび/または前駆物質ゾルは別個の温度制御がされ得る。

【0038】溶剤としてグリセロールを使用する魅力的な特徴としては、周辺温度で蒸発レートが十分低くされ、よって周辺状態における数時間では薄膜の劇的な収縮を生じないという点が挙げられる。我々の経験ではグリセロールを用いると全く制御しないか、ほぼ制御しない雰囲気内でデポジットし、ゲル化し、エーijingすることにより、許容できるゲルを形成できる。グリセロールを用いると、周辺温度での蒸発レートが十分低くなり、よって周辺状態での数時間では薄膜の劇的な収縮が生じない。また、我々の経験によれば、エチレングリコールを用いると全く制御しないか、実質的に制御しない雰囲気内でデポジットし、ゲル化することにより、許容可能なゲルを形成できることも判っている。エチレングリコールを用いると周辺温度での蒸発レートはグリセロ



【0041】同様に、グリセロール溶剤と共に前駆物質としてテトラエトキシシラン（TEOS）を使用する場合、グリセロールはエトキシ基と置換可能である。



【0043】基本的には、これら化学基の存在および濃度は前駆物質の反応性（例えばゲル時間）を変え、ゲルの微細構造（表面積、孔径分布等）を変え、エーijing特性を変えたりゲルの他のほとんどすべての特性を変え得る。

【0044】新しい溶剤系を使用するとゲル時間、粘性、エーijing状態および乾燥収縮率を含む広範な処理パラメータが変わり得る。ゲル化時間のようなこれらの特性の多くは薄膜上での測定が困難である。バルクの性質と薄膜の性質は異なることがあるが、溶剤系を変えるとどのようにナノ多孔質のシリカプロセスに影響があるかを良好に理解するために、バルクサンプル（例えば30 mm長×約5 mm径）で一連の実験を行うことが有益であることが多い。

【0045】グリセロールはTEOSと反応でき、エタノール/TEOSゲルの性質とかなり異なった性質を有する乾燥ゲルを生じる。グリセロール/TEOS基ゲルにおける予想されない性質の変化として、（少なくともほとんどの配合で）一般に次のことが含まれる。

- ・過臨界乾燥またはブリ乾燥表面改質を行うことなく低密度を達成できる。
- ・大幅に簡略化されたエーijing。
- ・触媒を用いなくてもゲル化時間が短くなる。
- ・バルクサンプルの強度が従来のTEOSゲルよりも（所定の密度で）ほぼ一桁の大きさだけ増すこと。
- ・極めて大きな表面積（〜1,000 m²/g）

(7)

特開平10-70121

12

* ールよりも高くなるが、周辺状態での数分では薄膜の劇的な収縮が生じないほど十分低い。しかしながら、エチレングリコール基ゾルは相当するグリセロール基ゾルよりも粘性が大幅に低いので、デポジションが簡単になる。また、グリセロール基ゾル内の孔内流体は相当するエチレングリコール基ゾルよりも表面張力がかかなり大きいので、低収縮での乾燥がより困難となる。

【0039】エチレングリコールおよびグリセロールは低蒸気圧および混和性溶剤として働く他に、ゾルゲル反応にも関与し得る。このプロセスにおける正確な反応は完全に研究されていないが、ある反応を予想できる。前駆物質としてテトラエトキシシラン（TEOS）を使用する場合、エチレングリコールはエトキシ基と置換可能である。

【0040】

【化3】

※【0042】

【化4】

20

・バルクサンプルの光学的透明度が高い（これは孔径分布が狭いことによるものである）。

【0047】低密度—本発明によれば、ブリ乾燥表面改質または過臨界乾燥を行うことなく、極めて低密度で乾燥ゲルを形成することが可能である。これら低密度は一般に0.3〜0.2 g/cm³（非多孔質のSiO₂は2.2 g/cm³の密度を有する）前後または注意した場合には0.1 g/cm³まで低下できる。多孔率（この多孔率は中空となっている構造の%を意味する）なる用語で記載した場合、この用語は約86%〜91%（約95%の多孔率では密度は0.1 g/cm³である）の多孔率を意味する。図3に示されるように、これら多孔率は86%の多孔率に対しては約1.4の誘電率に対応し、91%の対応に対しては1.2の誘電率に対応する。これら高い多孔率を可能とする実際の機構は完全には判っていない。しかしながら、その理由としてゲルが高い機械的強度を有すること、およびゲルが多く表面OH（水酸）基を有しないこと、これらの組み合わせまたはその他の要因を挙げることができる。この方法ではウェーハ全体に優れた均一性も得られるようである。

【0048】所望すれば、このプロセスは多孔率を90%以上から約50%までにするよう（TEOS/溶剤比を変えることにより）調節できる。小さい孔径を有する代表的な従来の乾燥ゲルは、これら低密度を得るための乾燥前に過臨界乾燥または表面改質工程のいずれかを必

50

13

要としていた。いくつかの従来のキセロゲルは50%よりも大きい多孔率を有しているが、これら従来のキセロゲルはこれよりもかなり大きい孔径（一般に100nm以上である）を有していた。これら大きな孔径のゲルは機械的強度がかなり低い。更にこれらの大きな孔径により、孔はマイクロ回路上の小さい（一般に1μmより小）のパターン化されたギャップを充填するには不適当となっている。所望すれば、このプロセスは多孔率を50%よりも低くするように（TEOS/溶剤比を変えることにより）調節することも可能である。早期のゲル化を防止するように注意を払えば20%までの多孔率が得られる。

【0049】従って、本発明は新規で簡単なナノ多孔質の低密度誘電体製造方法を可能にした。この新規なグリセロールに基づく方法は過臨界乾燥または乾燥前の表面改質工程を行うことなく、バルクエロゲルおよび薄膜エロゲルの双方を製造可能にするものである。従来のエロゲルは乾燥中の実質的な孔の崩壊を防止するためにこれら工程の少なくとも一つを必要としていた。

【0050】密度の予想—シリコン（または他の金属）に対するグリセロールの比を変えることにより、乾燥後の密度を正確に予想できる。この正確性は低揮発性グリセロール溶剤により可能とされる良好に制御された蒸発によるものである。本プロセスはエージング中および乾燥中の優れた収縮制御を示すので、このプロセスは乾燥されたゲルの密度（従って多孔率）を正確に予想できる。バルクゲルでは密度予想は一般に大きな問題とは見なされていなかったが、これまで一般に薄膜ゲルの最終多孔質度を予想することは困難であった。このような低多孔率の乾燥ゲルに対しても正確な密度予想ができることは、この新しいプロセスが低多孔率ゲルを形成するための現在のキセロゲルプロセスよりも好ましい1つの理由となっている。

【0051】簡略化されたエージング—ナノ多孔質の誘電体を製造する際に湿潤ゲル薄膜にエージングとして知られるプロセスを施すことが好ましいことを発見した。加水分解および縮合反応はゲル点で停止せず、反応が目的を果たして停止するまでゲルを再構成し、エージングし続ける。エージング中、固体構造部分の優先的な溶解および再デポジションにより有益な結果が生じる。これら有益な結果には強度が増し、孔径がより均一となり、乾燥中の孔の耐崩壊性が増すことが挙げられる。しかしながら、膜はエージングを生じさせるために所定の時間、かなり一定に保持すべき極めて少量の孔内流体しか含んでいないので、薄膜形成時に湿潤ゲルをエージングすることは困難である。エージングがネットワークを強化する前に膜から孔内流体が蒸発する場合、膜はキセロゲル状に密になる傾向がある。他方、ネットワークが強化される前に雰囲気から薄膜上に過剰の孔内流体が凝縮すると、これによりエージングプロセスが局部的に乱

(8)

特開平10-70121

14

され、膜の欠陥が生じることがある。

【0052】我々の新規なグリセロールに基づくプロセスは薄膜ナノ多孔質誘電体のエージングを大幅に簡略化するものである。他の薄膜ナノ多孔質誘電体エージングプロセスは、かなりの蒸発、液体凝縮を可能にするか、または制御されたエージング雰囲気を必要としている。これらグリセロールに基づくプロセスはデポジションおよびゲル化中に少なくともある程度下記に示すエチレングリコールに基づくプロセスを同じように挙動する。しかしながらエチレングリコール基ゲルは一般に室温でもエージング中にかなりの蒸発を防止するため、一般に雰囲気制御を必要とする。これと対照的にグリセロール基ゲルはエージング中の蒸発および収縮レートを大幅に低下している。これによりエージング中の雰囲気制御を緩めたり、省略することが可能となっている。我々は室温または高温エージング中に受動的な雰囲気制御を行うだけで高品質の薄膜グリセロール基ナノ多孔質誘電体を製造できる。

【0053】より短いゲル時間—グリセロールの使用によりゲル時間もかなり短縮される。代表的な多くのエタノール基前駆物質は触媒の作用を受けた時は少なくとも400秒のゲル時間を有する（油中水触媒作用ではもっと長い）。しかしながら、触媒作用がなくてもある種のグリセロール基前駆物質はウェーハにスピンオンする間ゲル化することを発見した。このような迅速なゲル化はエタノール基ゲルよりも高速であるだけでなくエチレングリコール基ゲルよりもかなり高速である。図4は使用したアンモニア触媒に応じた2つの異なるエチレングリコール基組成物のゲル時間を示す。これらゲル時間は薄膜の場合のようなエタノールおよび/または水の蒸発がないバルクゲルの場合のものである。蒸発はシリカの量を増すのでゲル時間を短くする。従って、これらゲル時間は所定の前駆物質/触媒に対する上限となり得る。図4に示されているゲル時間は従来のエタノール基前駆物質のゲル時間よりもほぼ短くなっている。一般にゲル時間はアンモニア触媒の濃度に対し一次の従属性も示す。このことはゲル時間を容易に制御できることを意味している。

【0054】これら新規なグリセロール基ゲルの薄膜ではゲル化用触媒を用いなくても数秒内で常にゲル化できる。我々は触媒を添加しなくても薄膜内でゲル化を開始するのに使用できるいくつかのメカニズムを解明した。1つの方法は揮発性溶剤を蒸発させることにより前駆物質ゾルを濃縮することである。他の方法は、前駆物質ゾル内の酸を蒸発させることによりpHを増加することである。このような蒸発による塩基化はゲル化の開始を助けるよう、前駆物質ゾルのpHを高めることに依存している。しかしながらこの塩基化プロセスは一般に7より低い値から7より高い値までのpHの変更を必要としない。このような蒸発による塩基化は代表的な塩基性触媒

15

反応プロセスと同様に作用するので、ゲル化を大幅にスピードアップする。常温および常圧ではある種の酸、例えば硝酸はエタノールに匹敵する蒸発レートを有する。高揮発性溶剤および/または安定化用酸の濃度および/またはタイプを変えることによりゲル化時間を調節するための簡便な極めてフレキシブルな方法が得られる。

【0055】より高い強度—グリセロール基サンプルの性質は乾燥収縮率の低い場合、および湿潤ゲルと乾燥ゲルの定量的な取り扱い性の差の双方で判るように、通常のゲルとはかなり異なるようである。従って、物理的な検査をするとグリセロール基乾燥ゲルは従来のゲルおよびエチレングリコール基乾燥ゲルの双方と比較して機械的性質が改善されているように見える。図5はエチレングリコール基ゲルと従来のエタノール基乾燥バルクゲル（双方は同じ初期密度を有する）を使用して調整された1つのサンプルの等温圧縮測定中に測定された体積弾性率を示す。構造の座屈に寄与する初期変化の後に双方のサンプルは弾性率が密度に指数法則に従って従属することを示す。この指数級数の従属性は通常乾燥ゲルで観察されるものである。しかしながら、驚くことは、エチレングリコール基乾燥ゲルの強度である。所定の密度（従って誘電率）においてエチレングリコール乾燥ゲルのこのサンプルの弾性率は従来の乾燥ゲルよりも一桁大きい。先の評価により、グリセロール基ゲルはエチレングリコール基ゲルよりも強度が強いことが判る。これら評価には定性的な取り扱いテストおよび乾燥中の収縮に基づく情報がある。この強度が増加する理由については全く明らかでない。しかしながら、先の実験によれば、ゲル化時間が短いことおよび/または孔径分布が狭いことが、この高強度の理由であることが判る。

【0056】大きな表面積—我々はいくつかの乾燥バルクゲルの表面積を測定した。これら表面積は600~800 m²/gの範囲内の表面積を有する代表的エタノール基乾燥ゲルと比較して1000 m²/gの大きさであった。このように、表面積が大きいことは孔径が小さく、機械的性質が改善されていることを意味する可能性がある。現時点ではグリセロール基乾燥ゲルでこれら表面積が大きい理由は不明である。

【0057】孔径分布—これら乾燥バルクゲルの光学的透明度は、以前に製造したこの密度でのエタノール基乾燥ゲルよりも高かった。このように光学的透明度が優れているのは孔径分布が極めて狭いことによるものである可能性がある。しかしながらグリセロールがこのような効果を有する理由は不明である。以前の試験では、ゲル化時間が短いことと、孔径分布が狭いことが関連しているという1つの可能性のある説明が示されている。図6は約0.57 g/cm³の密度を備えたバルクゲルサンプルの(BJH脱着測定により測定された)孔径分布を有する。このサンプルの平均孔径(脱着法則)は3.76 nmであった。代表的な孔は真に円筒形ではないの

(9)

特開平10-70121

16

で、本明細書で使用する際は、実際には容積に対する全ゲル表面積の比と同じ容積に対する表面積比を有する等価的円筒体の径を示す。

【0058】上に示したようにグリセロール基ゲルのある性質はバルクゲルおよび薄膜の双方に当てはまる。しかしながら、半導体ウェーハ上のナノ多孔質誘電体フィルムのような薄膜に当てはめられた時、いくつかの利点が最も明らかとなる。最も重要な利点とは、この新規な方法によりデポジション中またはゲル化中に雰囲気制御を行うことなく高品質のナノ多孔質膜を処理できるということである。

【0059】雰囲気制御をすることなくナノ多孔質の薄膜をデボジットし、ゲル化できることは重要であるが、雰囲気制御を行うことなくナノ多孔質の薄膜をエージングすることも好ましい。これにより、デボジット法よりもより大きな挑戦が可能となったことが判った。この主な理由は、デボジットおよび高温でのゲル化は数分または数秒でも生じ得るが、常温でのエージングは一般に数時間必要であるからである。従って、短いプロセスで許容可能な収縮を生じさせる蒸発レートは、プロセス時間を一桁長くした場合に許容できない収縮を生じさせる可能性がある。

【0060】一例として、あるグリセロール基ゲルを用いると常温で満足できるエージングの大きさは1日の長さであることを発見した。しかしながら、より高い温度を用いると数分の長さの時間で薄膜をエージングできることを図1は示している。これらエージング時間は多数の代表的なエージング基ゲルおよびエチレングリコール基ゲルの好ましいエチレン時間に匹敵する。従って、これら時間および温度を図1、図7および図2の蒸発レートと組み合わせると、表2に示されるようなエージング中の概略的な厚みの損失を生じさせる。これら予想される厚み損失は、特に薄膜に用いる場合の許容可能な厚み損失と比較する必要がある。許容可能な厚み損失の確かなガイドラインは存在していないが、ナノ多孔質誘電体のようなあるマイクロ回路用の1つの提案されるガイドラインは、厚み損失を膜厚の2%よりも少なくすべきであるということである。1 μmの仮想的な公称膜厚（実際の膜厚は0.5 μmよりもかなり小さい値から数 μmまで変わり得る）に対しては、許容可能な厚み損失は20 nmであることが示される。図2に示されるように、グリセロール基は常温での雰囲気制御をすることなく、このような先の目的を達し得る。従って、本発明は雰囲気制御をすることなく、多孔率が制御された薄膜ナノ多孔質エーロゲルをデボジットし、ゲル化し、エージングし、乾燥可能にするものである。別の特徴によれば、本発明はエージングチャンバーの容積を制限するような受動的な雰囲気制御だけで、多孔率が制御された薄膜ナノ多孔質エーロゲルをデボジットし、ゲル化し、高温で高速エージングし、乾燥可能にするものである。

(10)

特開平10-70121

17

18

【0061】

* * 【表1】

ある蔗糖グリセロール基における温度に起因した概略的エージング時間

エージング温度 (°C)	グリセロール基ゲルのエージング時間 (概略値)
25	1日
100	5分
140	1分

【0062】

※ ※ 【表2】

エージング中の概略厚み損失対飽和率

エージング時間 / 温度	エージング中の厚み損失								
	エタノール基ゲル			EG基ゲル			グリセロール基ゲル		
	%飽和			%飽和			%飽和		
	0%	50%	99%	0%	50%	99%	0%	50%	99%
1日 / 25°C	8 nm	7 nm	56 µm	17 µm	7 µm	172 nm	13 nm	5 nm	.1 nm
300秒 / 100°C	—	—	—	3 µm	1.2 µm	90 nm	900 nm	420 nm	9 nm
60秒 / 140°C	—	—	—	—	—	—	6 µm	3 µm	60 nm

【0063】改善された歩留まりおよび信頼性を検討するには、2%以下の損失、例えば0.5%または0.1%より低い厚み損失が必要である。受動的な雰囲気制御を使用することにより、本発明はこれら値まで、更に低い蒸発損失まで拡張できる。このような受動的制御は少なくともエージング中に比較的小さい密閉された容器内にゲルを入れることである。本発明のこのような特徴によれば、ウェーハからの蒸発が密閉容器内の雰囲気飽和比率を上げるように作用する。所定の温度では、液体の蒸気圧に等しくなるよう、蒸気の部分圧が十分に高くなるまでこの蒸気が続く。従って、低い蒸気圧での溶剤と温度の組み合わせは、より高い蒸気圧の組み合わせで可能な量と同じ量の液体溶剤を蒸発させることはできない。図8は数種の溶剤において蒸気圧がどのように温度と共に変化するかを示している。図9はウェーハと同じ径の5mm高さの円筒形容器内に70%多孔質のゲルを入れた場合、溶剤から成るどれだけ厚い層を潜在的に蒸発できるかの予想値を示している。図10はウェーハ上に1mm高さの空気スペースがある容器での同様な予想値を示す。これら図は、5mm高さの空気スペースがある場合、グリセロール基ゲルでは120°Cまで、エチレングリコール基ゲルでは50°Cまで、20nmの先の目標を達成できることを示している。1mm高さの空気ス

ペースではグリセロール基ゲルでは150°Cまでずっと、エチレングリコール基ゲルでは80°Cまで、20nmの目標が達成できる。当然ながら、より低い温度の処理では蒸発を少なくすることが可能である。1mmの容器を使用した受動的蒸発制御によれば、100°Cでもグリセロール基ゲルでは厚み損失を1nmよりも少なく(1µm厚の膜では0.1%)することが可能である。

【0064】このような受動的制御方法には種々の変形例がある。1つの変形例は容器のサイズを大きくできる。厚み損失は容器の容積と共に線形的に増加する。しかしながら、1000cm³の容積でも80°Cでわずか5nmだけグリセロールを蒸発できる。別の変形例は、ゲルの多孔率を制御することである。すなわちより高い多孔率のゲルは一般に厚み損失が大きいが、より低い多孔率のゲルは一般に厚み損失が少ない。

【0065】グリセロールの1つの欠点は、粘性が比較的高いことにあり、このことはギャップ充填および/または平面化による問題を生じさせ得る。上記のように粘性を下げるには、低粘性の高揮発溶液を使用できる。図11Aは常温でのエタノールとグリセロールの混合物およびメタノールとグリセロールの混合物の計算された粘性を示す。図に示されるようにアルコールはこれら混合物の粘性を大幅に下げることができる。図11Bは常温

(11)

特開平10-70121

19

でのエタノールとエチレングリコールの混合物およびメタノールとエチレングリコールの混合物の計算された粘性を示す。図面が示すようにエチレングリコールはグリセロールよりも粘性が小さく、少量のアルコールでもこれら混合物の粘性を大幅に下げる。また、原液内にエタノールを使用する粘性が所望の粘性よりも高ければ、前駆物質溶液内にメタノールを使用することにより更なる改善を実現できる。図11A~11Bに示された粘性は純粋な液体混合物だけに對するものである。実際には膜前駆物質溶液に応じて前駆物質溶液はグリセロール、アルコール、水、酸および一部が反応している金属アルコキシドを含むことがある。当然ながら、縮合反応に触媒作用することによりデポジット前に粘性を増加できるので、図11A~11Bに示されている値は低い方の限界を示している。

【0066】このようなマルチ溶剤方法は別の方法と組み合わせてもよいし、別の方法に変えることができる。このような別の方法とは、使用中のゾル粘性を小さくするよう、高温を使用する方法である。デポジション中に前駆物質を加熱し、および/または希釈することにより（例えば乾送ラインおよびウェーハスピンステーションのデポジションノズルを加熱することにより）、前駆物質ゾルの粘性を実質的に下げることができる。このような予熱はゾルの粘性を下げるだけでなく、ゲル時間もスピードアップし、高揮発性溶剤の蒸発も加速する。また、ウェーハも予熱することも好ましい。このようなウェーハの予熱を行うには、プロセス制御を改善しなければならず、特に粘性のより大きい前駆物質の場合のギャップ充填を改善できる。しかしながら、多くの使用例では予熱は不要であるのでプロセスフローが簡略化される。このようなウェーハ予熱をしないスピンスオン方法を用いる場合、スピンステーションは温度制御スピナーを必要としない。

【0067】このような簡単な薄膜エロゲル製造プロセスで製造された乾燥ゲルは、多くの用途に使用できる。これら用途のいくつかは従来の方法を使う場合のようにコスト的に有効ではない。これらの用途として（特に半導体基板上に設けられた）低誘電率の薄膜、小型化学センサー、断熱構造および断熱層（赤外線検出器のための熱分離方法を含む）が挙げられる。一般的に多くの低誘電率の薄膜は60%よりも大きい多孔率を必要とし、重要な応用例では80%または90%よりも大きい多孔率を必要とするので、誘電率はかなり低下する。しかしながら構造上の強度および完全性の要因は、実際的な多孔率をわずか90%に制限し得る。熱分離構造および熱分離層を含むいくつかの応用例は、強度および剛性を高くするためにある程度の多孔率を犠牲にする必要がある。これらより高い剛性の条件は30%または45%程度に低い多孔率の誘電体を必要とする。他の高強度/剛性の応用例、特に密度よりも表面積が重要なセンサーで

20

は、多孔率が20~40%の間の低多孔率ゲルを使用することが好ましいことがある。

【0068】上記薄膜の説明はマイクロ電子回路用の薄膜エロゲルの周辺に話題を集中している。しかしながらエロゲルは他の用途、例えば受動的基板上に設けられた薄膜にも有効である。これらの新規な高強度の製造が容易なゲルは、これら用途の多くを実用化するものである。このような用途の目的のためには受動的基板はマイクロ電子回路を含まないか、または含むか、または少なくともエロゲルと電子回路との間に相互作用のない基板として定義される。C. J. プリンカーおよびG. W. シェラーによる「ゾルゲル化学」は第14章においてこれら用途のいくつかについて述べている。これら受動的な用途の一部にはある種の工学的コーティング、ある種の保護用コーティングおよびある種の多孔質コーティングが含まれる。

【0069】反射防止（AR）コーティングは広範な多孔率を必要とする。これらコーティングは一般に20%の多孔率から70%の多孔率まで変化するが、適当な表面保護をする場合、より高い多孔率（90%以上）が有効であり、高性能のコーティングまたは高屈折率の基板に設けられたコーティングではより低い多孔率（10%まで、またはそれ以下）を使用できる。ある単一層の反射防止コーティングでは、30~50%の間の多孔率を有するゲルを使用することが望ましい。高性能のマルチ層反射防止コーティングは基板に隣接するより密度の高い層（例えば10~30%の多孔率）、および空気境界部に隣接するより密度の低い層（例えば45~90%の間の多孔率）を必要とする。特に高強度および表面積が主目的である場合のより高い強度/剛性の用途では、20~40%の間の多孔率を備えた低多孔率ゲルを使用することが望ましい。その他の薄膜皮膜は最も低い密度を必要とし得るので、85%、90%または95%よりも大きい多孔率を必要とする。

【0070】これら新規な高強度の製造の容易なエロゲルから利益が得られるバルクゲルの用途も多数ある。これらバルクゲルの用途としてはナノ多孔質（すなわち分子）ふるい、断熱材、触媒支持体、吸着剤、音響絶縁体、光分離膜があるが、これらのみに限定されるものではない。一般的に多くのバルク用途では60%よりも大きい多孔率を必要とし、重要な用途では80%または90%よりも大きい多孔率を必要とする。しかしながら、構造上の強度および完全性の要因は実用的な多孔率をわずか95%に制限し得る。ある用途（ふるいを含む可能性がある）は、高強度および剛性のために多孔率を犠牲としなければならないことがある。これらより高い剛性の条件は30%または45%の低い多孔率を有する誘電体を必要とし得る。密度よりも表面積のほうがより重要である他の高強度/剛性用途（触媒支持体およびセンサーを含む可能性がある）では、20~40%の多孔率を

(12)

特開平10-70121

21

有する低多孔率のゲルを使用することが望ましい場合がある。

【0071】代表的なゾル-ゲル薄膜プロセスは乾燥時に崩壊し、密になるゲルを製造し、よって制限された多孔率（大きな孔径の場合には60%まで、一般に当該孔径では実質的に50%よりも小さい）を有するキセロゲルを形成する。キセロゲル膜の形成の制御しない乾燥条件下では内側の孔の多くは永久的に崩壊する。しかしながら、薄膜エーロゲル形成時には最終密度に影響するエージングおよび/または乾燥中の収縮が少量であっても、ほぼ無崩壊状態のままである。

【0072】次に図12Aを参照する。この図には（一般的にウェーハ形状の）半導体基板10が示されている。一般的な基板はシリコン、ゲルマニウムおよびヒ化バリウムから成り、基板はアクティブデバイス、低レベルの配線および絶縁層および当業者に知られている図示されていない他の多くの一般的構造を含むことができる。基板10上には数本のパターン形成された導線12（A1-0.5%のCu組成物から成る）が示されている。これら導線12は所定幅（一般に1ミクロンの何分の1か）のギャップ13によって分離されるように、その長さの少なくとも一部にわたって平行に延びる。導線およびギャップの双方は図示されているものよりも大きく高き対幅比を有することができ、一般にデバイスの大きさが小さくなればなるほどこの比は大きくなる。

【0073】本発明の第1の実施例によれば、61.0 mlのテトラエトキシシラン（TEOS）と、61.0 mlのグリセロールと、4.87 mlの水と、0.2 mlの1MのHNO₃とを混合し、~60℃で1.5時間還流し、原液を形成する。これと等価的に表現すれば、0.27モルのTEOSと、0.84モルのグリセロールと、0.27モルの水と、2.04Eの4モルのHNO₃とを混合し、~60℃で1.5時間還流する。原液を冷却した後、溶液をエタノールで希釈し、粘性を低下してもよい。適当な原液と溶剤との容積比は1:8である。しかしながらこの比は所望する膜厚、スピニング速度および基板に応じて変わる。これを強く混合し、一般に~7℃で冷蔵庫に保管し、使用するまで安定性を維持する。この液は一般にフィルムデポジション前に常温まで温められる。基板10上に常温で3~5 mlのこの前駆物質ゾルを分配し、基板10を約5~10秒の間、1500~5000 rpm（この速度は所望する膜厚に応じて決まる）でスピニングし、ゾルの薄膜14を形成する。このデポジションは溶剤の飽和度を特別に制御しない雰囲気内（例えば新型でない湿度制御装置を備えたクリーンルーム内で）実行できる。このデポジションおよびスピニング中、およびこれら工程の後では、膜14からエタノール、水、硝酸が蒸発するが、グリセロールの揮発性は低いのでグリセロールの実質的な蒸発は生じない。このような蒸発は薄膜を一次的に冷却するが、膜の

22

温度は蒸発レートが低下した後に数秒内に上昇する。この冷却は制約されるが、ゲル化を防止するものではない。この蒸発は薄膜14を収縮させ、ゾル内のシリカ量を濃縮し、薄くされた膜18を形成する。図12Bは実質的にすべての（約90%またはそれ以上の）エタノールが除かれた後に得られる薄くされたゾル膜18を示している。このような膜の濃縮、蒸発による塩基化および/または再加熱は一般に数秒内のゲル化を生じさせる。

【0074】膜18はゲル点における孔内流体に対するシリコンの概略的に知られている比を有する。この比は（残りの水、継続する反応および付随的に生じる蒸発によりわずかに変化がある）デポジット当初のゾル内のグリセロールに対するTEOSの比にほぼ等しい。この方法は主にゲルが永久的に崩壊するのを防止するので、この比はゾル薄膜から製造されるエーロゲルの密度を決定する。

【0075】ゲル化後、薄膜の湿潤ゲル18は多孔質の固体および孔内流体を含み、1つ以上の制御された温度で時間をかけてエージングすることが好ましい。例えば常温で約1日かけてエージングすることが好ましい。孔内流体は処理中に多少変わること留意すべきである。このような変化は継続する反応、蒸発/凝縮または薄膜への化学的添加物に起因するものである。エージングは約25℃で約24時間の間、基板およびゲルを放置するか、またはこれらを密閉された容器内に約1分の間、130~150℃に加熱することによって達成することが好ましい。

【0076】過臨界的流体抽出を含むいくつかの方法のうちの1つにより、実質的に密度を高めることなくエージングされた膜18を乾燥できる。しかしながらこれら新規なグリセロール基ゲルを用いる場合、別の方法として溶剤交換法を使用し、エージング流体を乾燥流体に置換し、次にこの乾燥流体からの膜18を空気乾燥する方法がある。この乾燥方法はエージング流体を別の流体に置換する溶剤交換法を利用するものである。この流体がエージング流体と同一であるか、またはそうでないかに拘わらず、乾燥中に存在する孔内流体のことを乾燥流体と称することが多い。この乾燥流体を用いる場合、溶剤交換法はグリセロールおよびそれに関連する高表面張力が支配的なエージング流体を表面張力のより低い乾燥流体で置換する。この溶剤交換法は1工程または2工程プロセスとして実行できる。2工程プロセスでは第1の工程でエージングされた薄膜18上に常温の（またはこれよりも温度の高い）約3~8 mlのエタノールを分配してエージング流体を中間流体に置換し、次に約5~10秒の間、約50~500 rpmの間でウェーハをスピニングする。エージング流体のほとんどを置換するには3回~6回のスピニングシーケンスが必要であることが多い。第2の工程では中間流体をヘプタンのような乾燥流体で置換することが好ましい。この第2工程はエージン

(13)

特開平10-70121

23

グされた薄膜18上に常温（またはそれより高い温度）の約3〜8 mlのヘプタンを分配し、次に約5〜10秒の間、50〜500 rpmの間でウェーハをスピニングすることから成る。中間流体のほとんどを置換するには3回〜6回のスピニングシーケンスが必要であることが多い。この溶剤交換法により我々は乾燥前にほとんどすべてのグリセロール含有流体を除くことが可能となる。この乾燥流体（本例ではヘプタン）は最終的に湿潤ゲル18から蒸発され、乾燥されたナノ多孔質誘電体（乾燥ゲル）が形成される。エージング流体に可溶性のある液体から満足できる状態で膜を乾燥できれば中間流体は不要となる。多くの場合、エタノールまたは他の適当な溶剤から湿潤ゲルを乾燥できる。

【0077】この蒸発は乾燥流体でほとんど飽和されていない雰囲気ウェーハ表面を暴露することによって実行できる。例えばウェーハは実質的に制御されていない雰囲気内に入れることができるし、また雰囲気内に乾燥ガスを導入できる。沸騰を防止するには乾燥流体の沸点よりも多少低い温度、例えば常温で乾燥を開始するべきである。グリセロールのような沸点のより高い乾燥流体を使用する場合（例えば溶剤の交換を行わない乾燥の場合）、乾燥開始温度はエージング温度の近くか、それに等しい温度まで高めることができる。薄膜は（一般に数秒内で）圧倒的な乾燥状態となるので、温度はエージング流体温度乾燥流体の双方の沸点よりも高くしなければならない。この方法は破壊的な沸騰を防止し、すべての流体を除去できるようにする。グリセロールのみならずその他のある種の流体は、これら流体が沸騰するほぼ同じ温度で分解するか、または沸騰する変わりに分解する。これら流体、特に分解して有害物質となり得るよう

24

なグリセロールのような流体を使用する場合、蒸発した流体または乾燥していないウェーハを過熱しないように注意しなければならない。乾燥後は残留物質、例えば誘電体内またはその上に存在する有機物を除去するのを助けるよう、短時間の間でナノ多孔質誘電体を（例えば15〜60分の間で300℃で）ベークすることが好ましい。この実施例の（表面改質前の）理論的な誘電率は1:3である。

【0078】誘電率を下げるには乾燥したゲルをデヒドロキシル化（アニール）することが好ましい。これはヘキサメチルジシラザン（HMDS）またはヘキサフェニールジシラザン蒸気のような薬剤を備えた乾燥雰囲気内にウェーハを入れることによって実行できる。このHMDSはほとんどの水および/または乾燥ゲルの孔の表面に結合したヒドロキシル基をメチル基に置換する。このような置換は常温またはそれよりも高い温度で実行できる。このような置換は水および/またはヒドロキシル基を除くだけでなく、乾燥したゲルを疎水性（水反撥性）にできる。ヘキサフェニールジシラザンは水および/またはヒドロキシル基も除き、乾燥したゲルを疎水性にする。しかしながら、フェニール基は誘電率を若干高くすることを犠牲にして、メチル基よりもより高い温度の安定性を有する。

【0079】図13は、本発明の一実施例による前駆物質ゾルからエロゲル薄膜を得るための一般的な方法のフローチャートを示す。表3および4は、この方法で使用する物質の一部の概要である。

【0080】

【表3】

(14)

特開平10-70121

25

26

物質の概要

参照 番号	特定例	機能の 説明	好ましい代替物
10 26	シリコン	基板	半導体基板、Ge、GaAs、アクティブデバイス、 低レベル層、ガラス、プラスチック、光学的 基板
12	Al-0.5%Cr	パターン化 された導線	Al、Cu、その他の金属、ポリシリコン
	TEOS	前駆物質ゾ ル反応体	その他のシリコン基金属アルコキシド(TMOS、 (TMOS、MTMOS、BTMSE等)、その他金属のアルコ キシド、塩状金属化合物、有機前駆物質および それらの組み合わせ
	グリセロ ール	前駆物質ゾ ルの第1溶 剤(極性溶 媒)	エチレングリコール、三価アルコール、グリセ ロールと二価および/または三価アルコールと の組み合わせ、1,4-ブチレングリコールおよ び1,5-ペンタンジオール、1,2,4-ブタントリオ ール; 1,2,3-ブタントリオール; 2-メチル-プロ パントリオール; および2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール; 1,4,1-4,ブタンジオ ール; および2-メチル-1,3-プロパンジオール
	硝酸 (HNO ₃)	前駆物質ゾ ルの安定剤	その他の酸

【0081】

【表4】

(15)

特開平10-70121

27

28

物質の概要

参照 番号	特定例	機能の 説明	好ましい代替物
	エタノール	前駆物質ゾルの第2溶剤 (高揮発性)	メタノール、その他のアルコール
	エタノール	粘性低減溶剤	メタノール、その他のアルコール
	水酸化アンモニウム	ゲル化触媒	アンモニア、揮発性アミン鹽、揮発性塩素種およびデポジットされたゾルのpHを上げるその他化合物
	ゲル状にされた当初の孔内流体	エージング流体	グリセロール、エチレングリコール、水、エタノール、その他アルコール、それらの組み合わせ
	エージング流体	乾燥流体	加熱されたエージング流体、ヘプタン、アセトン、イソプロパノール、エタノール、メタノール、2-エチルブチルアルコール、アルコールと水の混合物、エチレングリコール、エージング流体と混和し、エージング流体よりも表面張力の低いその他流体、それらの組み合わせ
	ヘキサメチルジシラザン (HMDS)	表面改質剤	ヘキサフェニルジシラザン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルクロロシラン (TMCS)、フェニル化合物およびフルオロカーボン化合物

【0082】本発明の第2のより高い密度の実施例によれば、150.0mlのテトラエトキシシラン (TEOS) と、61.0mlのグリセロールと、150.0mlのエタノールと、12.2mlの水と、0.48mlの1MのHNO₃とを混合し、~60℃で1.5時間還流し、原液を形成する。これと等価的に表現すれば、0.67モルのTEOSと、0.84モルのグリセロールと、2.57モルのエタノールと、0.67モルの水と、4.90E-4モルのHNO₃を混合し、~60℃で1.5時間還流する。原液を冷却した後、溶液をエタノールで希釈し、粘性を低下してもよい。適当な原液と溶剤との容積比は1:8である。これを強く混合し、一般に~7℃で冷蔵庫に保管し、使用するまで安定性を維持する。この液は一般にフィルムデポジション前に常温まで温められる。基板10上に常温で3~5mlのこの前駆物質ゾルを分配し、基板10を約5~10秒の間、1500~5000rpm (この速度は所望する膜厚に応じて決まる) でスピニングし、ゾルの薄膜14を形成する。このデポジションは溶剤を制御しない雰囲気内 (例えば新型でない湿度制御装置を備えたクリーンルー

ム内の標準的排気内) で実行できる。このデポジションおよびスピニング中、およびこれら工程の後では、膜14からエタノール (TEOSおよび水からの粘性低下添加剤および反応生成物) および水が蒸発するが、グリセロールの揮発性は低いのでグリセロールの実質的な蒸発は生じない。このような蒸発は薄膜14を収縮し、ゾルのシリカ成分を濃縮し、薄くされた薄膜18を形成する。図12Bは実質的にすべての (約95%またはそれ以上の) 水が除かれた後に得られる薄くされたゾル膜18を示している。このような膜の濃縮により、一般に数分内でゲル化が生じる。

【0083】第1実施例に記載のプロセスの後に、一般に次のような処理が続く。ゲル化後、薄膜の湿潤ゲル18は多孔質の固体および孔内流体を含み、1つ以上の制御された温度で時間をかけてエージングすることが好ましい。過臨界流体抽出を含むいくつかの方法のうちの1つにより、実質的に密度を高めることなくエージングされた膜18を乾燥できる。しかしながらこれら新規なグリセロール基ゲルのより低い密度の配合を用いる場合、非過臨界的乾燥、例えば溶剤交換を行い、その後、第1

(16)

特開平10-70121

29

実施例に記載のように乾燥流体から膜を乾燥することが好ましい。このナノ多孔質誘電体は次に第1実施例に記載のように、乾燥のベーキングおよび/または表面改質処理を行うことができる。この実施例の(表面改質前の)理論的誘電率は1.6である。

【0084】本発明の第3のより高い密度の実施例によれば、208.0mlのテトラエトキシシラン(TEOS)と、61.0mlのグリセロールと、208.0mlのエタノールと、16.8mlの水と、0.67mlの1MのHNO₃とを混合し、~60℃で1.5時間還流し、原液を形成する。これと等価的な表現をすれば、0.93モルのTEOSと、0.84モルのグリセロールと、3.56モルのエタノールと、0.93モルの水と、6.80Eの4モルのHNO₃を混合し、~60℃で1.5時間還流する。原液を冷却した後、溶液をエタノールで希釈し、粘性を低下してもよい。適当な原液と溶剤との容積比は1:8である。これを強く混合し、一般に~7℃で冷蔵庫に保管し、使用するまで安定性を維持する。この液は一般にフィルムデポジション前に室温まで温められる。基板10上に室温で3~5mlのこの前駆物質ゾルを分配し、基板10を約5~10秒の間、1500~5000rpm(この速度は所望する膜厚に応じて決まる)でスピニングし、ゾルの薄膜14を形成する。このデポジションは溶剤を制御しない雰囲気内(例えば新型でない湿度制御装置を備えたクリーンルーム内の標準的排気内)で実行できる。このデポジションおよびスピニング中、およびこれら工程の後では、膜14からエタノールおよび水が蒸発するが、グリセロールの揮発性は低いのでグリセロールの実質的な蒸発は生じない。このような蒸発は薄膜14を収縮し、ゾルのシリカ成分を濃縮し、薄くされた薄膜18を形成する。図12Bは実質的にすべての(約95%またはそれ以上の)水が除かれた後に得られる薄くされたゾル膜18を示している。このような濃縮により、一般に数分内でゲル化が生じる。

【0085】第1実施例に記載のプロセスの後に、一般に次のような処理が続く。ゲル化後、薄膜の湿潤ゲル18は多孔質の固体および孔内流体を含み、1つ以上の制御された温度で時間をかけてエージングすることが好ましい。約24時間装置を25℃とすることによりエージングを達成できる。過臨界流体抽出または溶剤交換およびその後に行われる空気乾燥を含むいくつかの方法のうちの1つにより、実質的に密度を高めることなくエージングされた膜18を乾燥できる。しかしながらこれら新規なグリセロール基ゲルのより高い密度の配合を用いる場合、エージング流体から膜18を空気乾燥することが好ましい。このような直接乾燥方法では乾燥流体によってほとんど飽和されていない雰囲気中ウェーハ表面を暴露する。簡単な方法としては低容積エージングチャンバーからカバーを除き、ゲル表面を実質的に制御されてい

30

ない雰囲気中に暴露する方法がある。別の方法は、エージングチャンバーすなわち雰囲気内に乾燥ガスを導入する方法である。このような直接乾燥方法では、開始開始温度をエージング温度近くまたはそれに等しい温度まで高めることができることが好ましい。このような高温乾燥は表面張力およびそれに関連する収縮を減少し、乾燥をスピードアップし、処理を簡略にする。薄膜は(一般に高温乾燥の場合は数秒内で)圧力的に乾燥状態となるので、温度はエージング流体および乾燥流体(これら流体は同一流体であることが多い)の双方の沸点よりも高くしなければならない。この方法は、破壊的な沸騰を防止し、すべての流体が除かれるのを保証する。この方法の乾燥流体は有害物質に分解されることがあるグリセロールを含むので、蒸発流体または未乾燥のウェーハを過熱しないように注意しなければならない。次に、第1実施例に記載のように、ナノ多孔質誘電体を乾燥後のベーキングおよび/または表面改質工程を施すことができる。この実施例の(表面改質前の)理論的な誘電率は1.70である。

【0086】本発明の第4実施例によれば、278.0mlのテトラエトキシシラン(TEOS)と、61.0mlのグリセロールと、278.0mlのエタノールと、22.5mlの水と、0.90mlの1MのHNO₃とを混合し、~60℃で1.5時間還流し、原液を形成する。これと等価的な表現をすれば、1.25モルのTEOSと、0.84モルのグリセロールと、4.76モルのエタノールと、1.25モルの水と、9.1Eの4モルのHNO₃を混合し、~60℃で1.5時間還流する。原液を放置して冷却した後、溶液をエタノールで希釈し、粘性を低下してもよい。適当な原液と溶剤との容積比は1:8である。これを強く混合し、一般に~7℃で冷蔵庫に保管し、使用するまで安定性を維持する。この液は一般にフィルムデポジション前に室温まで温められる。基板10上に室温で3~5mlのこの前駆物質ゾルを分配し、基板10を約5~10秒の間、1500~5000rpm(この速度は所望する膜厚に応じて決まる)でスピニングし、ゾルの薄膜14を形成する。このデポジションは溶剤を制御しない雰囲気内(例えば新型でない湿度制御装置を備えたクリーンルーム内の標準的排気内)で実行できる。このデポジションおよびスピニング中、およびこれら工程の後では、膜14からエタノールおよび水が蒸発するが、グリセロールの揮発性は低いのでグリセロールの実質的な蒸発は生じない。このような蒸発は薄膜14を収縮し、ゾルのシリカ成分を濃縮し、薄くされた薄膜18を形成する。図12Bは実質的にすべての(約95%またはそれ以上の)水が除かれた後に得られる薄くされたゾル膜18を示している。このような膜の濃縮により、一般に数分内でゲル化が生じる。

【0087】第3実施例に記載のプロセスの後に、一般

(17)

特開平10-70121

31

に次のような処理が続く。ゲル化後、薄膜の湿潤ゲル18は多孔質の固体および孔内流体を含み、1つ以上の制御された温度で時間をかけてエージングすることが好ましい。過臨界流体抽出を含むいくつかの方法のうちの1つにより、実質的に密度を高めることなくエージングされた膜18を乾燥できる。しかしながら第3実施例に記載のように、エージング流体から膜18を空気乾燥することが好ましい。このナノ多孔質誘電体は次に第1実施例に記載のように、乾燥のベーキングおよび/または表面改質処理を行うことができる。この実施例の(表面改質前の)理論的誘電率は1.96である。

【0088】本発明の第5実施例によれば、609.0 mlのテトラエトキシシラン(TEOS)と、61.0 mlのグリセロールと、609.0 mlのエタノールと、49.2 mlの水と、1.97 mlの1MのHNO₃とを混合し、~60℃で1.5時間還流し、原液を形成する。これと等価的な表現をすれば、2.73モルのTEOSと、0.84モルのグリセロールと、10.4モルのエタノールと、2.73モルの水と、2.00Eの3モルのHNO₃を混合し、~60℃で1.5時間還流する。原液を放置して冷却した後、溶液をエタノールで希釈し、粘性を低下してもよい。適当な原液と溶剤との容積比は1:8である。これを強く混合し、一般に~7℃で冷蔵庫に保管し、使用するまで安定性を維持する。この液は一般にフィルムデポジション前に常温まで温められる。基板10上に常温で3~5 mlのこの前駆物質ゾルを分配し、基板10を約5~10秒の間、1500~5000 rpm(この速度は所望する膜厚に応じて決まる)でスピニングし、ゾルの薄膜14を形成する。このデポジションは溶剤を制御しない雰囲気内(例えば新型でない湿度制御装置を備えたクリーンルーム内の標準的排気内)で実行できる。このデポジションおよびスピニング中、およびこれら工程の後では、膜14からエタノールおよび水が蒸発するが、グリセロールの揮発性は低いのでグリセロールの実質的な蒸発は生じない。このような蒸発は薄膜14を収縮し、ゾルのシリカ成分を濃縮し、薄くされた薄膜18を形成する。図12Bは実質的にすべての(約95%またはそれ以上の)水が除かれた後に得られる薄くされたゾル膜18を示している。このような膜の濃縮により、一般に数分内でゲル化が生じる。

【0089】第3実施例に記載のプロセスの後に、一般に次のような処理が続く。ゲル化後、薄膜の湿潤ゲル18は多孔質の固体および孔内流体を含み、1つ以上の制御された温度で時間をかけてエージングすることが好ましい。過臨界流体抽出を含むいくつかの方法のうちの1つにより、実質的に密度を高めることなくエージングされた膜18を乾燥できる。しかしながら第3実施例に記載のように、エージング流体から膜18を空気乾燥することが好ましい。このナノ多孔質誘電体は次に第1実施

32

例に記載のように、乾燥のベーキングおよび/または表面改質処理を行うことができる。この実施例の(表面改質前の)理論的誘電率は2.5である。

【0090】多孔率と誘電率を別の値とするように、他の溶剤対反応体の比を使用できる。図14はデポジットされたゾルからすべてのエタノールが蒸発する場合の金属原子に対するグリセロール分子のモル比とナノ多孔質誘電体の多孔率との理論的な関係を示す。一般により高い多孔率のグリセロールゲル(一般に約0.51 g/ccよりも低い)は、溶剤交換または乾燥中に収縮を減少させる他の方法を必要とする。他方、より低い多孔率のゲルは早期のゲル化を防止するような注意を必要とする。このような方法はpH調節、温度管理またはその他当業者に知られている方法から構成できる。ある応用例では、ゲル化後に高揮発性溶剤の蒸発を可能にするように認めることも可能である。

【0091】上記のように、溶剤交換を行わなくても、より高い密度のグリセロール基ゲル(一般に約0.64 g/ccよりも大)をエージングし、ほとんど収縮することなく乾燥できる。エージングしていないウェーハを小容量の炉または小さい容器に入れ、この容器をホットプレート上に載せることができる。オプションの蒸発の後には容器を室温でシールする。この容器は温度をランプ関数に従って上昇させ、膜を迅速にエージングし、エージング/乾燥流体の粘性を下げる時は容器はシールされた状態のままである。(温度上昇中に可能な)十分なエージングを行った後は、ゲルは乾燥の準備が完了している。グリセロールの沸点近くの温度では、グリセロールの粘性は(所定の多孔率のエージングされた膜の強度と比較して)十分小さくできるので炉の雰囲気内のグリセロールを除去し、膜を直接乾燥できる。ここで、最も要求の多い低密度の応用例では、乾燥空気をグリセロールの沸点よりも上に上げることにより、多少低い表面張力を得ることができる。これらのケースでは炉は圧力に耐えなければならない(1~3のMPaの温度でほとんどの準臨界的乾燥状態を処理できる)。更に、炉内の雰囲気内のグリセロールを特に最初はゆっくりと除くように注意を払う必要がある。炉内のグリセロールは例えば真空ポンプにより圧力をブリードするか、またはガスを用いてグリセロールをスリーブすることによって除去できる。グリセロールを除く間に炉の温度を一定に保持するか、または上昇し続けてよい(ガスでグリセロールをスリーブする間は炉をベーキング温度までランプ状に上昇してもよい)。膜からの蒸発を最小にするよう、加熱中にいくつかのグリセロールを導入できるが、加熱中にグリセロールを導入しなくても蒸発によって膜厚が薄くならないように、炉の容積を十分小さくすることが好ましい。恐らく一時的な収縮も解消するように、膜が過臨界的乾燥を必要とする場合、当業者に周知のようにCO₂による溶剤交換を利用することが好ましい。

(18)

特開平10-70121

33

【0092】バルクエーロゲルに対し薄膜エーロゲルと同じ原液を使用できるが、処理方法は実質的に異なっている。異なった原液混合物を用いる場合、バルクゲルに異なる多孔率を与えるのに次の例を適用できる。本発明のバルクエーロゲルの実施例によれば、208.0mlのテトラエトキシシラン（TEOS）と、61.0mlのグリセロールと、3.56mlのエタノールと、16.8mlの水と、0.67mlの1MのHNO₃とを混合し、～60℃で1.5時間還流し、原液を形成する。これと等価的な表現をすれば、0.93モルのTEOSと、0.84モルのグリセロールと、3.56モルのエタノールと、0.93モルの水と、6.80Eの4モルのHNO₃を混合し、～60℃で1.5時間還流する。これを強く混合し、一般に～7℃で冷蔵庫に保管し、使用するまで安定性を維持する。この原液はモールドに入れる前に常温に温めることが好ましい。モールドに注入後、エタノール、水および酸を放置して蒸発させるが、グリセロールの揮発性は低いので、グリセロールの実質的な蒸発は生じない。このような蒸発は原液の前駆物質ゾルの容積を減少し、ゾルのシリカ成分を濃縮する。モールドを満たす前に蒸発の少なくとも一部を生じさせることが認められる。この充填前の蒸発は、モールドの形状充填後の実質的な蒸発に迫っていない場合、例えばモールドの露出した表面積が少ない場合、またはモールドの形状が収縮に台致していない場合には特に有効である。このような蒸発は不要であるが、触媒を用いなくてもゲル化が早くなったり、ゲル化後の収縮が少ないといういくつかの利点がある。

【0093】この蒸発後、ゾルはゲル点で孔内流体に対するシリコンの概略的に知られた値を有する。この比は（残留する水、継続する反応および付随的な蒸発による変化がわずかな）前駆物質混合物中のグリセロールに対するTEOSの比にほぼ等しい。この方法はゲルが永久的に崩壊するのをかなり防止するので、この比は製造されるエーロゲルの密度を決定する。蒸発中にゾルがゲル化しない場合、このゾルは水、エタノールおよび酸のはずすべてが蒸発した後すぐにゲル化する。

【0094】これとは異なり、モールドに充填する前に0.5Mの硝酸アンモニウムで前駆物質に触媒作用させてもよい。この混合物を用いるとゾルは一般に数分内でゲル化する。モールドから湿潤ゲルを除きエタノールおよび水を蒸発させる。

【0095】一般に、ゲルはこの蒸発中に収縮する。しかしながら、他の方法を用いた場合と同じように、蒸発が実質的に完了するとゾルはゲル点で孔内流体に対するシリコンのほぼ知られている比を有する。この比は（残留水、継続する反応および付随的な蒸発に起因するわずかに変化した）前駆物質混合物中のグリセロールに対するTEOSの比にほぼ等しい。この方法は、ゲルが永久的に崩壊することをかなり防止するので、この比は製造さ

34

れるエーロゲルの密度を決定する。

【0096】ゲル化後、湿潤ゲルは多孔性固体と孔内流体を含み、1つ以上の制御された温度で時間をかけてエージングさせることが好ましい。このエージングは基板およびゲルを約24時間の間、約25℃に維持するか、またはこれらを密閉容器内で約5分間130～150℃に加熱することにより完了することが好ましい。これらの高温エージングパラメータは5mm径のバルクエーロゲルに対して有効である。しかしながら、湿潤ゲルの低熱伝導度により高温で加速されるエージング時間と温度の組み合わせはバルクゲルの形状に大きく依存する。

【0097】この初期のエージング後にモールドからゲルを除き、母液（すなわちエージングまたは乾燥のために溶剤交換を行わない場合のエージング終了時に残留している孔内流体）から直接乾燥する。約50℃までゆっくりとランプ状に上昇させ、この温度に保持すると、ゲルが乾燥される。

【0098】母液から直接乾燥する代わりに、特に高多孔率ゲルの場合、溶剤交換法を実行することが好ましい。この溶剤交換法は1工程または2工程プロセスで実行できる。この第1の工程でエージング流体を中間流体と置換し、第2工程で中間流体を低表面張力乾燥流体、例えばヘプタンで置換することが好ましい。この方法では、モールドからゲルを除き、このゲルをエタノールを含む密閉チューブ内に入れ、8時間の間、50℃で孔内流体を交換することが好ましい。8時間の期間終了後にゲルをエタノールでリンスし、これを50℃のオープン内の新しいエタノール内に保管する。3～6時間後に同様にエタノールをヘキサンの置換する。この溶剤交換方法により、我々は乾燥前にグリセロールを含む流体のすべてを除くことができる。この乾燥流体（この場合ヘプタン）を最終的に放置して湿潤ゲルから蒸発させ、乾燥エーロゲルを形成する。エージング流体に可溶性の液体から膜を満足できる状態に乾燥できれば中間流体は不要である。多くの場合、エタノールまたはその他の適当な溶剤から湿潤ゲルを乾燥できる。

【0099】乾燥後、エーロゲル上またはエーロゲル内にある残留物質、例えば有機物の除去を助けるため、短時間の間（例えば300℃では15～60分間）エーロゲルをベーキングすることが好ましいことが多い。ある応用例では、乾燥ゲルをデヒドロキシル化（アニール）することも望ましい。これは表面改質剤、例えばトリメチルクロロシラン（TMCS）、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）またはヘキサフェニルジシラザン蒸気を含む乾燥雰囲気内に乾燥エーロゲルを入れることによって実行できる。HMDSは乾燥されたゲルの孔の表面に結合した多量の水および/またはヒドロキシル基をメチル基に置換させる。この置換は常温またはそれよりも高い温度で実行できる。この置換は水および/またはヒドロキシル基を除くことができるだけでなく、乾燥ゲルを

(19)

特開平10-70121

35

疎水性（水反撥性）にもする。ヘキサフェニルジシランも水および／またはヒドロキシル基を除き、乾燥ゲルを疎水性にする。しかしながらフェニル基はメチル基よりも温度安定性が高い。

【0100】本発明のエチレングリコールに基づく実施例によれば、モル比で1:2.4:1.5:1:0.042でテトラエトキシシラン（TEOS）、エチレングリコール、エタノール、水および酸（1MのHNO₃）を混合し、～60℃で1.5時間還流する。この混合液を冷却した後、溶液をエタノールで希釈し、70容積%の元の原液と30容積%のエタノールの組成とする。これを激しく混合し、一般に～7℃で冷蔵庫に保管し、使用するまで安定性を維持する。膜デポジション前に溶液を室温に温める。原液を0.25MのNH₄OH触媒の混合物（10:1の容積比）を組み合わせて混合する。常温で基板10に3～5mLのこの前駆物質ゾルを分配し、基板を約5～10秒の間、（所望の膜厚に応じて）1500～5000rpmでスピニングし、ゾルの薄膜14を形成する。制御されていない雰囲気内でこのデポジションを行うことができる。しかしながら、標準的な湿度制御装置を備えたクリーンルームでゾルをデポジットし、ゲル化することが好ましい。このデポジションおよびスピニング中、更にその後に膜14からエタノールと水の混合物が蒸発するが、エチレングリコールの揮発性は低いので、エチレングリコールの実質的な蒸発は生じない。この蒸発は薄膜14を収縮し、ゾルのシリカ成分を濃縮し、厚みを薄くされた膜18を形成する。図12Bはエタノールのほぼすべて（約95%またはそれ以上）が除かれた後に得られる厚みを薄くされたゾル膜18を示す。触媒と組み合わされたこの濃縮により一般に数分または数秒内でゲル化が生じる。

【0101】膜18はゲル点で孔内流体に対するシリコンの概略的に知られた比を有する。この比は（残留水、継続する反応および付随する蒸発により変化がわずかな）デポジットされた当初のゾル内のエチレングリコールに対するTEOSの比にほぼ等しい。この比はゲルの崩壊が防止される程度にゾルの薄膜から製造されるエロゲル膜の密度を決定する。

【0102】ゲル化後、薄膜の湿润ゲル18は多孔性固体と孔内流体を含み、1つ以上の制御された温度で時間をかけて、例えば常温で約1日かけてエージングさせることが好ましい。孔内流体は処理中に多少変化することに留意すべきである。これら変化は継続する反応および／または蒸発／凝縮に起因するものである。エージングは約100℃で約5分の間デバイスを低容積エージングチャンバー内に入れることにより実行することが好ましい。

【0103】過臨界的流体抽出または溶液交換後空気乾燥を行う方法を含む種々の方法のうちの1つにより、実質的な高密度化を行うことなく、エージングされた膜1

36

8を乾燥できる。しかしながら、第3のグリセロールを用いた実施例に記載されているようにエージング流体から膜18を空気乾燥することが好ましい。次に、第1のグリセロールを用いた実施例に記載されているように、ナノ多孔質誘電体に乾燥後のベーキングおよび／または表面改質工程を施すことができる。

【0104】本発明の別のエチレングリコールに基づく実施例によれば、モル比で1:4:1:0.042でテトラエトキシシラン（TEOS）、エチレングリコール、水および酸（1MのHNO₃）を混合し、～60℃で1.5時間還流する。これを一般に～7℃で冷蔵庫に保管し、使用するまで安定性を維持する。この溶液は膜デポジション前に室温に温めることが好ましい。常温で基板10に3～5mLのこの前駆物質ゾルを（触媒を用いることなく）分配し、基板を約5～10秒の間、（所望の膜厚に応じて）1500～5000rpmでスピニングし、ゾルの薄膜14を形成する。制御されていない雰囲気内でこのデポジションを行うことができる。しかしながら、標準的な湿度制御装置を備えたクリーンルームでゾルをデポジットし、ゲル化することが好ましい。このデポジションおよびスピニング中、更にその後に膜14からエタノールおよび水が蒸発するが、エチレングリコールの揮発性は低いので、エチレングリコールの実質的な蒸発は生じない。この蒸発は薄膜14を収縮し、ゾルのシリカ成分を濃縮し、厚みを薄くされた膜18を形成する。図12Bはエタノールのほぼすべて（約95%またはそれ以上）が除かれた後に得られる厚みを薄くされたゾル膜18を示す。この濃縮により一般に数分内でゲル化が生じる。

【0105】ゲル化後、薄膜の湿润ゲル18は多孔性固体と孔内流体を含み、1つ以上の制御された温度で時間をかけて、例えば常温で約1日かけてエージングさせることが好ましい。孔内流体は処理中に多少変化することに留意すべきである。エージングは約100℃で約5分の間デバイスを低容積エージングチャンバー内に入れることにより実行することが好ましい。

【0106】過臨界的流体抽出または溶液交換後空気乾燥を行う方法を含む種々の方法のうちの1つにより、実質的な高密度化を行うことなく、エージングされた膜18を乾燥できる。しかしながら、第3のグリセロールを用いた実施例に記載されているようにエージング流体から膜18を空気乾燥することが好ましい。次に、第1のグリセロールを用いた実施例に記載されているように、ナノ多孔質誘電体に乾燥後のベーキングおよび／または表面改質工程を施すことができる。

【0107】この点までの説明は、密閉容器内のエージングの利点のいくつかを示すものである。適当なエージング用チャンバーは存在していないようなので、このプロセスを実現するために我々が発明したチャンバーについて説明することとする。図16A、16B、16Cに

(20)

特開平10-70121

37

エージング用容器の一実施例が示されている。この実施例では処理装置がほぼ平面状のプレート22を有する本体20を含み、このプレートに弾性シール24が取り付けられている。プレート22は作動中、薄膜に間隙を提供するのに必要な程度平面状であればよく、基礎となるプロセス（例えば半導体製造法）に適合する任意の材料で製造できるが、熱伝導率の高い材料、例えばステンレススチール、ガラスまたはアルミが好ましい。弾性シール24は湿潤ゲル処理温度および孔内流体に耐えるように設計することが好ましく、当業者にはテフロン基およびネオブレン基材料を含む適当な材料が多く知られている。装置内で使用される温度制御の性質に応じてシール24をほぼ実質的に断熱性とするか、または熱伝導性とするかの決定するのが好ましい。

【0108】作動中、本体20は図16Cに示すように基板26に載せるだけでよい。この基板は光学的な基板、例えばガラスまたはプラスチック、またはSiウェーハのような半導体基板でよい。この実施例ではシール24は大気圧シールとして、更に基板表面28と、チャンパー表面30と、シール24によって形成されるチャンパー32の容積を設定するスペーサの双方として機能する。例えばシール24はプレート22の重量により約1mmの厚さに圧縮され、よって基板26に本体20を載せた時、1mm高のチャンパー32を形成するように設計できる。多くの薄膜用では、基板26を処理する際のわずかな程度の蒸気のリークは最終的な膜の性質に大きな影響を与えるわけではないので、チャンパー32は実質的にシールするだけでよい。

【0109】本体20はエーロゲル薄膜プロセス中の多くの点で利用できる。この本体20は湿潤ゲル薄膜に対するエージング用チャンパーとして、かかる膜のための保管または運搬用チャンパーとして、または乾燥チャンパーとして、ゾル膜がゲル化する前の蒸発を制限するのに使用できる。これら応用例のいずれにおいてもゾルおよびゲルの薄膜の双方は、極端に少量の液体しか含んでいないので、膜からの実質的な蒸発を防止するのに、限られた容積のチャンパーでよいと認識される。

【0110】別の実施例では本体20は図17Aおよび17Bに示されるように、更に多くの機素を含むことができる。この実施例では本体20は更に基板ホルダ36と基板温度制御手段34を含む。この実施例は基板の外に位置するシール24（またはあるケースではシール24を省略することもできる）の別の特徴を示しており、薄膜を基板表面24の全体に形成できるようになっている。チャンパー32を閉じると平面状プレート22とウェーハホルダ32が熱結合し、よって熱制御手段34を使用して本体20、基板26およびチャンパー32の温度を同時に制御できる。

【0111】図18Aおよび18Bに示される別の実施例ではシール24は平面上プレート22とウェーハホル

38

ダ36とをある程度熱絶縁している。これにより温度制御手段34は基板の温度を制御できるが、一方、平面状プレートの温度を制御するのに別個の温度制御手段38が使用されている。かかる手段は平面状プレート22の温度を選択的に下げてチャンパー表面30上での凝縮を促進できるので、湿潤ゲル膜を乾燥できるという利点を有する。

【0112】図19A、19B、19Cは、これらエージング用チャンパーの別の特徴を示している。例えば図19Aでは基板26は倒立した位置で処理される状態が示されている。この実施例ではチャンパー表面30上の偶発的な、または意図的な凝縮物が基板表面26上に落下しないようにこれを集めることができるようになっていて、図19Bでは基板26は倒立された状態で処理されているだけでなく、第1溶剤の層42（少なくとも1つの孔内流体と同じ組成から成ることが好ましい）がチャンパーを閉じる前に第1溶剤供給チューブ40からチャンパー表面30へ分配されている。この実施例では層42を使用して処理雰囲気飽和を助けることができるので、この結果、基板26からの孔内流体の蒸発が少なくなっている。

【0113】図19Cでは少なくとも1つのポート46（このポートは閉じることができる）を介してチャンパー32に、ある雰囲気調節手段44が接続されている実施例が示されている。雰囲気調節手段44は真空を発生させたり、適当にチャンパー32を過剰圧力としたり、チャンパー32内の雰囲気を交換したり、孔内流体の蒸気をチャンパー32に供給するように使用できる。この実施例は、例えばチャンパー32を大気圧よりも高い圧力で作動することにより孔内流体の沸点よりも高い温度で薄膜をエージングするのに使用できる。この実施例はエージング後にチャンパー32から孔内流体の蒸気の少なくとも一部を除き、よって薄膜を乾燥できるようにするのに使用できる。

【0114】数種類の実施例により、以上で本発明について説明したが、本発明の範囲内でこれら工程の多くを変更できるし、全体のプロセスを高めるのに他の工程を加えることもできる。例えばスピニングの代わりに他の一般的な方法、例えば浸漬コーティング、フローコーティングまたはスプレーコーティングにより初期の薄膜をデポジットしてもよい。同様に溶剤交換方法ではスピニングの代わりに浸漬コーティング、スプレーコーティングまたは液体もしくは蒸気状の溶剤内に浸漬する方法を使用できる。蒸気状の溶剤を使用する場合、雰囲気よりも低い温度にウェーハを冷却し、よってウェーハ上での凝縮を促進してもよい。上記方法を用いない場合、かかるプロセスでは水は溶剤と見なされるが、このような応用例での説明上、水は溶剤とは見なさない。

【0115】グリセロールおよびエチレングリコールの

(21)

特開平10-70121

39

双方は、それぞれユニークな利点を有するが、低収縮率のナノ多孔質の誘電体を製造するのに利用できるその他の低揮発性溶剤がある。溶剤を分析して予想される蒸発レートを決定することが好ましいが、低揮発性予想の選択を先に優先できる。常温で低い蒸発レートを有するほとんどすべての溶剤は140℃よりも高い沸点を有する。140℃よりも低い沸点を有するある溶剤を利用できるが、160℃よりも高い沸点、より好ましくは190℃よりも高い沸点を有する溶剤の蒸発レートが一般に好ましいことが理解できよう。203℃よりも高い沸点を有する溶剤も、40～80℃で短時間の間で、ほとんど雰囲気制御することなくデポジションおよび/またはエーjingに達した十分低い蒸発レートを有する。ほとんど雰囲気制御しない状態で100～150℃で処理するには、270℃よりも高い沸点を有する溶剤を使用することが好ましい。これにより、好ましい沸点の下限が大まかに優先される。また、好ましい沸点の上限に対する大まかな優先もある。沸点が500℃よりも高いほとんどの溶剤は粘性となるので、これらは処理中に更に注意が必要である。一般に、より有効な溶剤は360℃よりも低い沸点、好ましくは300℃よりも低い沸点を有する。デポジション中にゾルを希釈したり、または加熱することが好ましくない場合、200℃よりも低い沸点を有する低揮発性よりも使用することが好ましいこともある。望ましい性質のすべてを与えるような溶剤が全くない場合、性能を改善するのに2つ以上の溶剤を混合してもよい。従って、低揮発性溶剤の選択に関する我々の初期のこれまでの優先的な判断基準は、170～250℃の範囲内にある沸点があること、および(TEOSゲルに対しては)溶剤が水およびエタノールの双方と混和できることであった。これらのこれまでの優先判断基準に基づき、グリセロールおよびエチレングリコール以外の適当な低揮発性溶剤として1,4-ブチレングリコールと1,5-ペンタンジオールが候補として挙げられた。

【0116】常温よりも高い温度でデポジションおよびエーjingを行うことが好ましい場合、このことは更に別の可能性を与える。1つの改善とは常温では液体でなく固体であるような溶剤を使用することである。これにより更に多くの材料を潜在的に使用できることとなる。より高い融点のこれら材料の多くは常温で液状の溶剤(液状溶剤)が高温の蒸着およびエーjing温度で有している低揮発性よりもより低い揮発性を有している。融点の上限温度は不要であるが、プロセスを簡略化するにはこれらの常温で固体の溶剤(固体溶剤)は60℃よりも低い融点、好ましくは40℃よりも低い融点を有していなければならない。潜在的な固体溶剤に対する望ましい特徴とは、この溶剤がアモルファス相となるように容易に凝固することが挙げられる。このようなアモルファス凝固により偶発的な冷却中にゲルが損傷する機会が少

40

なくなる。更に、この性質によりフリーズドライすれば溶剤を除くことが可能となる。前駆物質の温度を固体溶剤の融点よりも高く維持する別の方法は、固体溶剤をキャリア液内に溶解することである。このキャリア液は水、アルコールまたは薄膜エーjingゲル/キセロゲルの処理に一般に使用される他の任意の液体でよい。このキャリア液体はキャリアとしてのみ導入される適合性のある液体でもよい。

【0117】グリセロールおよびエチレングリコールの驚くべき良好な性質は、他の好ましい溶剤への手掛かりを与える。我々はエチレングリコールまたはグリセロールとも若干異なる性質を与え、更にそれらの利点の多くも維持するいくつかの溶剤を識別した。最も将来性に優れた別の溶剤としては、1,2,4-ブタントリオール;1,2,3-ブタントリオール;および2-メチルプロパントリオール;および2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール;1-4,1-4,ブタンジオール;および2-メチル-1,3-プロパンジオールがある。その他の潜在的な溶剤としてはポリオール単独か、またはポリオールとエチレングリコール、またはその他の溶剤との組み合わせがある。

【0118】低揮発性溶剤をこのように使用することにより、デポジション、ゲル化および/またはエーjing中の必要な雰囲気制御をゆるやかにできる。この理由は、飽和は好ましくは回避すべきであるが、雰囲気の溶剤濃度は過剰な蒸発を行わなくても低下できるからである。このような広い濃度の幅を使用してデポジションチャンパー全体で(特にウェーハおよび蒸発性冷却効果の近くで)より広い温度変動を可能にできる。初期の目標は少なくとも1℃の温度変動を可能にすることである。従って、雰囲気内の低揮発性溶剤の蒸気濃度は溶剤蒸気の凝縮温度(露点に類似する)が基板の温度よりも少なくとも1℃低くなるようにすべきである。実際には大きなことは、デポジットされたゾルおよび/またはゲル状ゾルの表面である。しかしながら、ゾルの薄膜の性質はゾルと基板との温度差を少なく維持する。基板温度を測定することのほうがより簡単であるので、本特許ではこれら2つの温度を相互に交換可能に使用する。ある条件下では1℃の温度の均一性を得ることができるが、容積発生は恐らく少なくとも3℃の許容幅、好ましくは10℃の許容幅を必要とする。しかしながら最終目標は制御されていないか、実質的に制御されていない雰囲気内でデポジットし、ゲル化し、エーjingすることにある。この最も好ましい方法(実質的に制御されていない雰囲気)では、デポジット、ゲル化およびエーjing中の雰囲気制御は標準的なクリーンルーム温度および湿度制御に限定されるが、ウェーハおよび/または前駆物質ゾルは独立した温度制御装置を有することである。このような実質的に制御されていない雰囲気が過剰な蒸発を可能にする場合、受動的またはわずかなことが好まし

(22)

特開平10-70121

41

い能動的雰囲気制御が必要となり得る。このような応用例では、比較的小さい容器内にウェーハを置くことに自動制御が限定される。この容器は一部または完全にシールでき、溶剤の液体リザーバを含んでもよいし、また含まなくてもよい。しかしながら、この容器はウェーハ、容器の雰囲気および／またはリザーバのための外部環境制御装置は有しない。

【0119】基本方法の変更例の別の例としては、乾燥前に（更に一般に必ずしもというわけではないがエージング後に）、薄膜潤滑ゲル18は表面改質剤で改質された孔表面を有することができる。この表面改質工程は孔の壁上のかんりの数の分子を別の種の分子と置換する。表面改質剤を塗布する場合、一般に表面改質剤を加える前に潤滑ゲル18から水を除くことが好ましい。純粋なエタノール内でウェーハをリンスし、好ましくは第1実施例における溶剤交換法に記載されているように、低速度のスピンコーティングにより水を除くことができる。水は表面改質剤、例えばHMDSと反応するので、このように水を除去すると有利である。しかしながら、このことは必要ではない。我々のグリセロールを用いた新しい方法では、孔の崩壊の防止を助けるための表面改質は実施する必要はないが、この表面改質を使って乾燥ゲルに他の望ましい性質を与えることができる。潜在的に好ましい性質の例としては、疎水性、小さい誘電率、所定の化学薬品への提供力が大きいこと、および温度安定性が改善されていることが挙げられる。望ましい性質を与えることができる潜在的な表面改質剤としてはヘキサメチルジシラザン（HMDS）、アルキルクロロシラン（トリメチルクロロシラン（TMCS）、ジメチルクロロシラン等）、アルキルアルコキシシラン（トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等）、フェニル化合物およびフルオロカーボン化合物が挙げられる。1つの有効なフェニル化合物としてヘキサフェニルジシラザンがある。その他の有効なフェニル化合物は一般に基本化学式 $\text{Ph}_x\text{A}_y\text{SiB}_{3-x-y}$ に従い、ここで Ph はフェニル基であり、 A は Cl または OCH_3 のような反応基であり、 B はリガンドであり、このリガンドは2つある場合、同一または異なる基でもよい。これらフェニル表面改質剤の例としては、1個のフェノール基を備えた化合物、例えばフェニルトリクロロシラン、フェニルトリフルオロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルメチルクロロシラン、フェニルエチルジクロロシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、フェニル（3-クロロプロピル）ジクロロシラン、フェニルメチルビニルクロロシラン、フェニルエチルジメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリ（トリメチルシロキ）シラン、およびフェニルアリルジクロロシランが挙げられる。これら

42

フェニル表面改質剤の他の例としては、2個のフェノール基を有する化合物、例えばジフェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、ジフェニルフルオロシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ジフェニルエチルクロロシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルメトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシランおよびジフェニルジエトキシシランがある。これらフェニル表面改質剤には更に3個のフェノール基を有する化合物、例えばトリフェニルクロロシラン、トリフェニルフルオロシランおよびトリフェニルエトキシシランも含まれる。他の重要なフェニル化合物、すなわち1、3-ジフェニルテトラメチルジシラザンはこの基本化学式の例外である。これらリストは完全に網羅したものではないが、基の基本的な性質を伝えている。有効なフルオロカーボン基表面改質剤には、（3，3，3-トリフルオロプロピル）トリメトキシシラン、（トリデカフルオロ-1，1，2，2-テトラヒドロオクチル）-1-ジメチルクロロシランおよびヒドロキシル基と共有結合を形成する反応基、例えば $\text{C}1$ または OCH_3 を有する他のフルオロカーボン基が含まれる。

【0120】上記パラグラフは従来の用途のための代表的な有効な性質のいくつかをリストアップしたものである。しかしながら、異なる望ましい性質を有することがあるナノ多孔質誘電体およびエロゲルの潜在的な用途は他にもある。このような他の潜在的に望ましい例としては、疎水性、電気伝導度が高いこと、絶縁破壊電圧が高いこと、所定の化学薬品との反応性が高かったり低かったりすること、および揮発性が高いことが挙げられる。このリストは完全に網羅したものではない。しかしながら用途に応じて種々の多数のタイプの性質が望ましいことが分かっている。従って、ヒドロキシル基と共有結合を形成するその他多くの材料は、他の潜在的に好ましい性質を与える潜在的な表面改質剤となることが明らかである。

【0121】本発明はゲル化触媒、例えば水酸化アンモニウムを使用することを含む。更に本発明は、水酸化アンモニウムの代わりに他のゲル化触媒を使用することを認め、および／またはデポジション後にゲル化触媒を添加することも認めるものである。一般に、これら別の触媒はゾルのpHを変える。pHを上げる触媒を使用することが好ましいが、酸の触媒を使用できる。一般に酸触媒により処理時間が長くなり、塩基で触媒作用されたプロセスよりも誘電体の密度は高くなる。その他の好ましいゲル化触媒の例としてアンモニア、揮発性アミン塩（低分子量アミン類）および揮発性フッ素塩が挙げられる。デポジション後に触媒を添加する時は、この触媒は蒸気、ミストまたは他の蒸気として添加することが好ましい。

【0122】本発明は別図の表面改質工程を実行するこ

(23)

特開平10-70121

43

44

となく高温および大気圧でのナノ多孔質誘電体を製造可能にするものである。この新規な方法は実質的な高密度化を防止することが求められているわけではないが、乾燥前に過臨界的乾燥すなわち表面改質工程を使用することを排除するものではない。この方法は大きな（例えば50nm）の決勝を防止するようフリーズ速度が十分高速となる程度にフリーズドライ方法とも適合している。一般にこの新規な方法は、従来のほとんどのエーロゲル技術と適合性がある。

【0123】他の例の改質方法は反応雰囲気および/または温度に関連している。同じチャンバーまたは同じ雰囲気内でコーティングおよびゲル化を実行する必要はない。例えば基板の温度はゲル化を遅らせるように下げるか、または表面改質および/またはゲル化の速度を速くするように高温とすることができ、更に、蒸発レートおよび/またはゲル化時間を制御するように全体の圧力および/または温度を変えてもよい。一般に40℃以上の高温処理が実行されるが、50℃が好ましく、70℃が更に好ましい。高温で作動させる時には溶剤の沸騰を防止するように注意を払う必要がある（例えば反応雰囲気内の部分圧は十分高くしなければならない）。

【0124】反応体の代表的な例としてこれまでTEOSが使用されてきたが、その他の金属アルコキシドを単独またはTEOSと組み合わせて、または相互に使用し、シリカネットワークを形成できる。これら金属アルコキシドとしては、テトラメトキシシラン（TMO S）、メチルトリエトキシシラン（MTEOS）、1,2-ビス（トリメトキシシリル）エタン（BTMSE）、これらの組み合わせおよび当業者に知られているその他のシリコン基金属アルコキシドが挙げられる。ゾルは当業者に知られている他の金属、例えばアルミニウムおよびチタンのアルコキシドからゾルを形成吸いることも可能である。当業者に知られているその他の前駆物質ゾルとしては粒状金属酸化物および有機前駆物質が挙げられる。2つの代表的な粒状金属酸化物としては発熱（発 *

* 煙）シリカおよびコロイド状シリカがある。代表的な有機前駆物質としてメラミン、フェノールフルフルールおよびレソルシノールがある。代替反応体の他に代替溶剤を使用することもできる。エタノールの好ましい代替物の例はメタノールおよびその他の高級アルコールがある。称量の代わりに前駆物質ゾル安定剤として他の酸を使用することもできる。

【0125】別の変更例は前駆物質ゾル内の適度な大きさ（1分子当たり15～150個のモノマー）のオリゴマーの形成を可能にし、および/または促進できるようにすることである。これら、より大きなオリゴマーはデポジットされたゾル内のゲル化プロセスをスピードアップできる。大きなオリゴマーを含むゾルは小さいオリゴマーを含むゾルよりも粘性が大きくなり得る。しかしながら粘性が安定である限りこのような高い粘性は当業者に周知の方法、例えば溶剤の比率およびスピン条件を調節することにより保証できる。このような望ましい安定な粘性を得るのを助けるためにデポジット前にオリゴマー化を低速にしたり、実質的に停止させる必要がある。オリゴマー化を促進する可能性のある方法としては、前駆物質ゾルを加熱し、溶剤を蒸発させ、または少量のゲル化触媒、例えば水酸化アンモニウムを加えることが挙げられる。オリゴマー化を抑制する可能性のある方法としては、前駆物質ゾルを冷却すること、ゾルを溶剤で希釈すること、前駆物質ゾルを凝縮およびゲル化を最小とするpHに回復させること（上記例示した水酸化アンモニウムと組み合わせて硝酸を使用できる）が挙げられる。

【0126】以上で数種の実施例により本発明を説明したが、当業者には種々の変形および変更を思いつくことができる。本発明は特許請求の範囲内にあるかかる変形および変更例を含むものである。

【0127】本願の優先権主張の基礎となった米国仮特許出願は次のとおりである。

出願日 出願番号 代理人

発明の名称

発明番号

1995.11.16 60/006,852 T1-21620P

エーロゲル誘電体のための高速エージング技術

(24)

特開平10-70121

45

46

1996. 1. 24	60/010, 511	TI-21622P	ナノ多孔質誘電体薄膜表面改質
1995. 11. 16	60/008, 853	TI-21623P	マルチ溶剤系からのエロゲル薄膜の形成
1995. 11. 16	60/006, 881	TI-21624P	デポジション後の融媒を使ったナノ多孔質誘電体の形成
1996. 3. 4	60/012, 764	TI-22177P	薄膜ナノ多孔質誘電体を形成するためのグルコールを使用する方法
1996. 3. 4	60/012, 765	TI-22778P	エロゲルのためのグルコール基前駆物質
1996. 3. 4	60/012, 763	TI-22179P	受動的基板上に薄膜エロゲルを形成するためのグルコールを使用する方法
1996. 3. 4	60/012, 799	TI-22780P	バルクエロゲルを形成するためのグリコールを使った方法
1996. 3. 25	60/014, 008	TI-22781P	エロゲルのためのポリオール基前駆物質
1996. 3. 25	60/014, 005	TI-22782P	半導体基板上に薄膜エロゲルを形成するためのポリオールを使った方法
1996. 3. 25	60/014, 008	TI-22783P	受動的基板上に薄膜エロゲルを形成するためのポリオールを使った方法
1996. 3. 25	60/014, 146	TI-22784P	バルクエロゲルを形成するためのポリオールを使った方法
1996. 3. 4	60/012, 800	TI-22788P	エロゲルを形成するための低揮発性溶剤を使った方法
1996. 7. 31	60/022, 842	TI-23200P	飽和多孔質膜を熱処理するためのデバイス

【0128】以上の説明に関し、更に以下の項を開示する。

(1) 第1溶剤および第2溶剤内に分散された、少なくとも一部が加水分解された金属アルコキシドを含むエロゲル前駆物質ゾルを提供する工程と、前記第1溶剤の実質的な蒸発を防止しながら前記第2溶剤のほぼすべてを蒸発させ、ゾルが多孔質の固体および孔内流体を含むゲルを形成できるようにする工程と、乾燥工程までに前記ゾルからの前記第1溶剤の実質的な蒸発を防止し続ける工程とを備え、前記乾燥工程が多孔質固体の実質的な崩壊を生じることなく、非過臨界的乾燥雰囲気内で孔内流体を除くことにより乾燥したエロゲルを形成し、よって乾燥エロゲルの骨格状密度が前記エロゲル前駆物質ゾル内の前記第1溶剤に対する前記金属アルコキシドの容積比によってほぼ決定される、ナノ多孔質エロゲルを形成する非過臨界的な方法。

(2) 前記蒸発工程が完了する前に前記ゲルを形成する、前記第1項記載の方法。

(3) 前記乾燥工程が更に溶剤の交換を含む、前記第1

項記載の方法。

(4) 前記乾燥工程前に前記ゲルをエー징する工程を更に含む、前記第1項記載の方法。

【0129】(5) 基板に第1溶剤および第2溶剤を含むエロゲル前駆物質ゾルの膜をデポジットする工程と、前記膜から前記第2溶剤の実質的にすべてを優先的に蒸発させる工程と、前記デポジットされたゾルを架橋させ、連続気泡構造内に孔が配置された湿潤ゲルを前記基板上に形成する工程とを備えた、基板上にエロゲルフィルムを形成する非過臨界的な方法。

(6) 前記第2溶剤が前記架橋工程の反応生成物を含む、前記第5項記載の方法。

(7) 前記第2溶剤が前記第1溶剤の蒸気圧の少なくとも2倍の蒸気圧を有する、前記第5項記載の方法。

(8) 前記薄膜をデポジットする工程が、前記基板に前記エロゲル前駆物質ゾルをスピニングすることを用いる、前記第5項記載の方法。

(9) 前記連続気泡構造を実質的に高密度化することなく、非過臨界的な雰囲気内で前記湿潤ゲルを乾燥する工程

(25)

特開平10-70121

47

を更に含む、前記第5項記載の方法。

(10) 前記蒸発工程が完了する前に前記湿潤ゲルを形成する、前記第5項記載の方法。

(11) 前記第1溶剤を実質的に蒸発することなく、前記湿潤ゲルをエージングする工程を更に含む、前記第5項記載の方法。

【0130】(12) 半導体基板上に薄膜エーロゲルを形成するための非過臨界的方法であって、

a) マイクロ電子回路を含む半導体基板を設ける工程と、

b) 金属基エーロゲル前駆物質反応体と、グリセロールを含む第1溶剤と、第2溶剤とを含み、反応体における金属原子に対するグリセロールの分子のモル比が少なくとも1:16であるエーロゲル前駆物質ゾルを基板にデポジットする工程と、

c) デポジットしたゾルが多孔質固体および孔内流体を含むゲルを形成できるようにする工程と、

d) 非過臨界の乾燥雰囲気内で孔内流体を除くことにより乾燥エーロゲルを形成する工程とを備えた方法。

(13) 第1溶剤がポリオールも含む、前記第12項記載の方法。

(14) ポリオールがグリコールである、前記第13項記載の方法。

【0131】(15) 半導体基板上に薄膜ナノ多孔質誘電体を形成するための非過臨界的方法であって、

a) マイクロ電子回路を含む半導体基板を設ける工程と、

b) 金属基エーロゲル前駆物質反応体と、グリセロールを含む第1溶剤と、第2溶剤とを含み、反応体における金属原子に対するグリセロールの分子のモル比が少なくとも1:16であるエーロゲル前駆物質ゾルを基板にデポジットする工程と、

c) デポジットしたゾルが多孔質固体および孔内流体を含むゲルを形成できるようにする工程と、

d) 非過臨界の乾燥雰囲気内で孔内流体を除くことにより乾燥したナノ多孔質誘電体を形成する工程とを備えた方法。

【0132】(16) 半導体基板上に薄膜ナノ多孔質誘電体を形成するための非過臨界的方法であって、

a) マイクロ電子回路を含む半導体基板を設ける工程と、

b) 金属アルコキシド、少なくとも一部が加水分解された金属アルコキシド、粒状金属酸化物およびこれらの組み合わせから成る群から選択された、エーロゲル前駆物質反応体と、グリセロールを含む第1溶剤とを含み、反応体における金属原子に対するグリセロールの分子のモル比が少なくとも1:16であるエーロゲル前駆物質ゾルを基板にデポジットする工程と、

c) デポジットしたゾルが多孔質固体および孔内流体を含むゲルを形成できるようにする工程と、

48

d) 多孔質固体を実質的に崩壊することなく孔内流体を除去することにより、乾燥したナノ多孔質誘電体を形成する工程とを備え、誘電体を形成する工程が乾燥雰囲気内で実行され、この形成工程中の乾燥工程中の乾燥雰囲気内の圧力が孔内流体の臨界圧力よりも低い方法。

【0133】(17) 反応体における金属原子に対するグリセロールの分子のモル比が12:1以下である、前記16項記載の方法。

(18) 反応体における金属原子に対するグリセロールの分子のモル比が1:2~12:1の間である、前記16項記載の方法。

(19) 反応体における金属原子に対するグリセロールの分子のモル比が1:4~4:1の間である、前記16項記載の方法。

(20) 反応体における金属原子に対するグリセロールの分子のモル比が2:5:1~12:1の間である、前記16項記載の方法。

(21) ナノ多孔質誘電体が60%よりも大きい多孔率および20nmよりも小さい平均孔径を有する、前記16項記載の方法。

(22) ナノ多孔質誘電体が2:1よりも小さい誘電率を有する、前記16項記載の方法。

(23) ナノ多孔質誘電体が1:8よりも小さい誘電率を有する、前記16項記載の方法。

(24) ナノ多孔質誘電体が1:4よりも小さい誘電率を有する、前記16項記載の方法。

【0134】(25) 乾燥工程中の基板の温度が孔内流体の凍結温度よりも高い、前記16項記載の方法。

(26) 乾燥工程中の基板の温度が孔内流体の凍結温度よりも高く、形成工程前に表面改質剤を添加する工程を含まない、前記16項記載の方法。

(27) 乾燥工程中の基板の温度が孔内流体の凍結温度よりも高く、ナノ多孔質誘電体が60%よりも大きい多孔率および20nmよりも小さい平均孔径を有し、形成工程前に表面改質剤を添加する工程を含まない、前記16項記載の方法。

【0135】(28) ゲルをエージングする工程をさらに含む、前記16項記載の方法。

(29) ほぼ密閉された容器内でエージング工程の少なくとも一部を実行する、前記28項記載の方法。

(30) エージング中のゲルの温度が30℃よりも高い、前記28項記載の方法。

(31) エージング中のゲルの温度が80℃よりも高い、前記28項記載の方法。

(32) エージング中のゲルの温度が130℃よりも高い、前記28項記載の方法。

(33) 多孔質固体が孔内流体の除去中に2%よりも少ない量だけ永久的容積が低減する、前記16項記載の方法。

(34) 多孔質固体が孔内流体の除去後に、ほぼ崩壊し

(26)

特開平10-70121

49

ない状態に留まる、前記16項記載の方法。

(35) 多孔質固体が孔内流体の除去中に5%よりも少ない量だけ容積が低減する、前記16項記載の方法。

(36) 多孔質固体が孔内流体の除去中に1%よりも少ない量だけ容積が低減する、前記16項記載の方法。

(37) ゲル化雰囲気内の第1溶剤の蒸気の濃度を積極的に制御しないで、ゲル化雰囲気内でゲル化工程を実行する、前記16項記載の方法。

(38) ゲル化雰囲気内の第1溶剤の蒸気の濃度を実質的に制御しないで、ゲル化雰囲気内でゲル化工程を実行する、前記16項記載の方法。

(39) 反応体がテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタンおよびこれらの組み合わせから成る群から選択された金属アルコキシドである、前記16項記載の方法。

【0136】(40) 反応体がテトラエトキシシランである、前記16項記載の方法。

(41) 乾燥した多孔質誘電体が60%よりも大きい多孔率を有する、前記16項記載の方法。

(42) 乾燥した多孔質誘電体が60%~90%の間の多孔率を有する、前記16項記載の方法。

(43) 乾燥した多孔質誘電体が80%の間の多孔率を有する、前記16項記載の方法。

(44) 孔内流体除去工程前に孔内流体の少なくとも一部を液体に置換する工程を更に含む、前記16項記載の方法。

(45) 液体がヘキサノールである、前記44項記載の方法。

(46) 乾燥した多孔質誘電体をアニールする工程を更に含む、前記16項記載の方法。

(47) 形成工程中の乾燥雰囲気中の圧力が3MPaよりも低い、前記16項記載の方法。

【0137】(48) 本発明は、新規で簡単な薄膜のナノ多孔質誘電体を製造する方法を提供できる。この方法は溶剤として一般にグリセロールまたはその他の低揮発性化合物を使用する。この新規な方法は過臨界的乾燥、フリーズドライまたは乾燥前の表面改質工程を実行することなく薄膜のエロゲル/低密度キセロゲルを製造可能にするものである。従来のエロゲルは乾燥中の実質的な孔の崩壊を防止するためにこれら工程のうちの少なくとも1つを必要としていた。従って、本発明は別個の表面改質工程を実行することなく、常温および大気圧でナノ多孔質誘電体を製造できる。この新規な方法は、一般に従来のほとんどのエロゲル技術と適合性がある。この新規な方法は、乾燥中に実質的に孔を崩壊することなくエロゲルを製造できるが、エージングおよび/または乾燥中にある程度の永久的な収縮が生じ得る。本発明は雰囲気制御を行うことなく多孔率が制御された薄膜のナノ多孔質エロゲルをデポジットし、ゲル化し、エ

50

ージングし、乾燥できる。本発明の別の特徴によれば、受動的な雰囲気制御だけで、例えばエージングチャンバーの容積を制限するだけで、多孔率の制御された薄膜のナノ多孔質エロゲルをデポジットし、ゲル化し、高温で高速エージングし、乾燥できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】飽和比率および溶剤のタイプに対する蒸発レートの変化を示すグラフである。

【図2】温度および雰囲気の飽和比率に応じたグリセロールの蒸発レートを示すグラフである。

【図3】ナノ多孔質シリカ誘電体の場合の多孔率と、屈折率と、誘電率の間の理論的關係を示すグラフである。

【図4】塩基性触媒に応じたバルクエチレングリコール基ゲルの(溶剤の蒸発がない場合の)ゲル時間の変化を示すグラフである。

【図5】非グリコール基ゲルおよびエチレングリコール基ゲルの場合の密度に対する弾性率の変化を示すグラフである。

【図6】本発明に係わるバルクグリセロール基ナノ多孔質誘電体の孔径の分布を示すグラフである。

【図7】温度および雰囲気飽和比率に応じたエチレングリコールの蒸発レートを示すグラフである。

【図8】温度に対する蒸気圧の変化を示すグラフである。

【図9】5mm厚の容器内で乾燥した場合の薄膜の収縮を示すグラフである。

【図10】1mm厚の容器内で乾燥した場合の薄膜の収縮を示すグラフである。

【図11】Aはエタノールおよびメタノールとグリセロールとの混合物のアルコール容積分に対する粘性変化を示すグラフである。Bはメタノールおよびエタノールとエチレングリコールとの混合物のアルコール容積分に対する粘性変化を示すグラフである。

【図12】本発明に係わる薄膜のデポジション中の、いくつかの点における半導体基板の横断面図である。

【図13】本発明に係わるナノ多孔質誘電体のデポジションプロセスのフローチャートである。

【図14】本発明に係わるナノ多孔質誘電体の多孔率と、金属原子に対するグリセロール分子の理論的なモル比を示すグラフである。

【図15】本発明の一実施例の時間に対する相対的な膜厚および相対的な膜の粘性を示すグラフである。

【図16】Aは本発明に係わるゾルーゲル薄膜処理装置の横断面図である。Bは本発明に係わるゾルーゲル薄膜処理装置の平面図である。Cは基板に接触する同じ装置の横断面図である。

【図17】Aは空になっている、本発明に係わる別の装置の横断面図である。Bは基板を収容する、本発明に係わる別の装置の横断面図である。

【図18】Aは空になっている、本発明に係わる別の装

(27)

特開平10-70121

51

52

置の横断面図である。Bは基板を収容する、本発明に係
 わる別の装置の横断面図である。

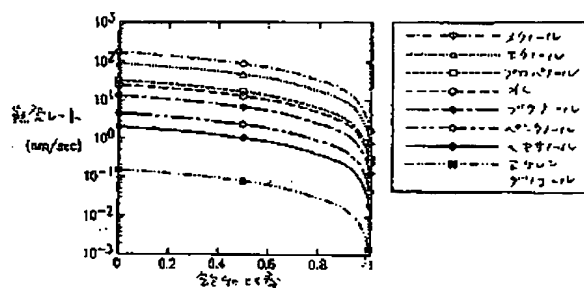
【図19】本発明の別の特徴を示す別の装置の形状の横
 断面図である。

【符号の説明】

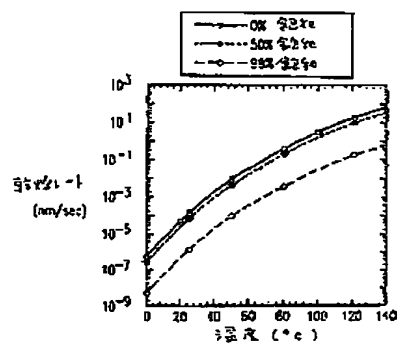
*

- * 10 基板
- 12 導線
- 13 ギャップ
- 14 薄膜

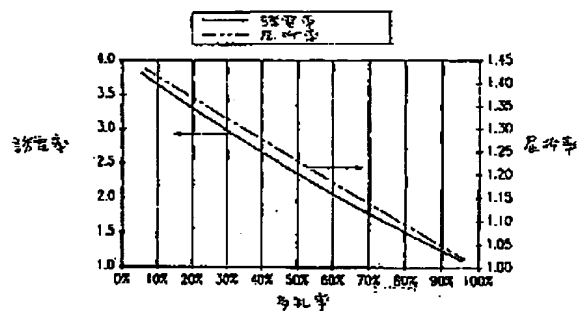
【図1】



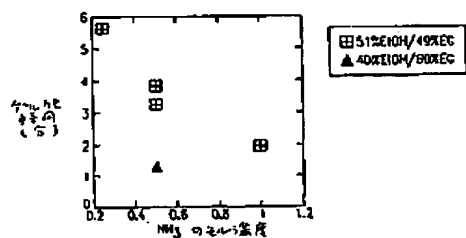
【図2】



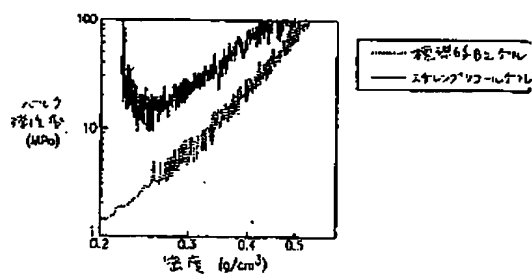
【図3】



【図4】



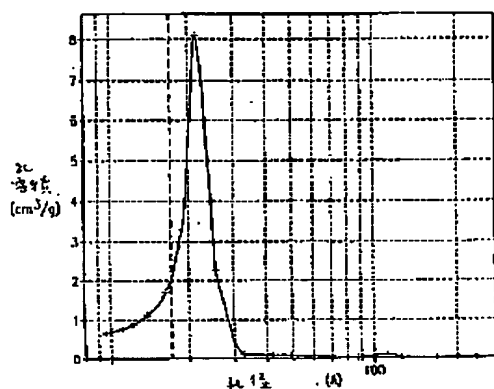
【図5】



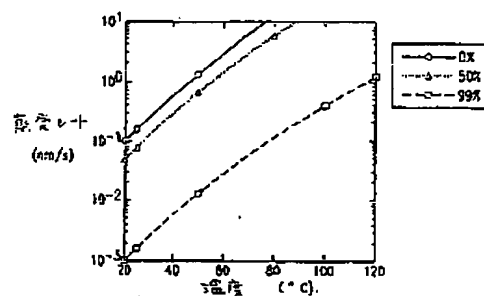
(28)

特開平10-70121

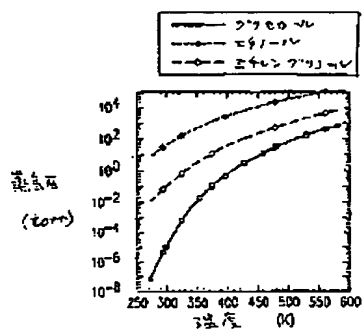
【図6】



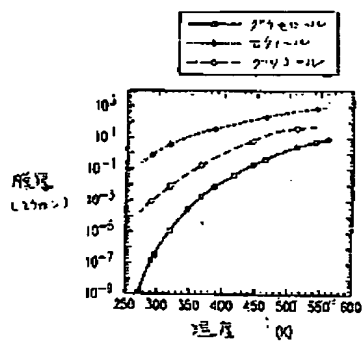
【図7】



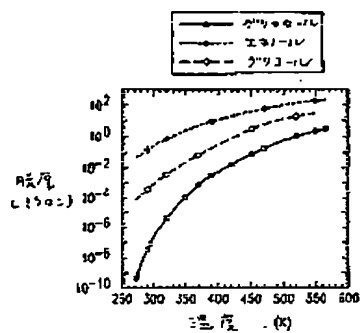
【図8】



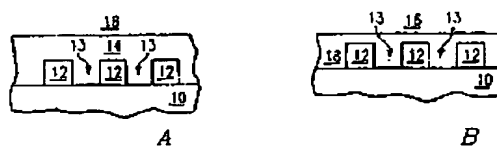
【図9】



【図10】



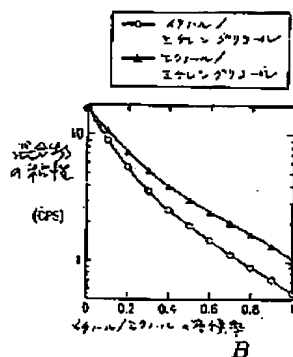
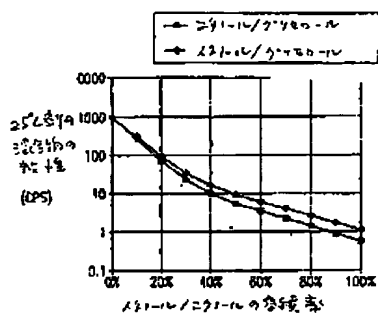
【図12】



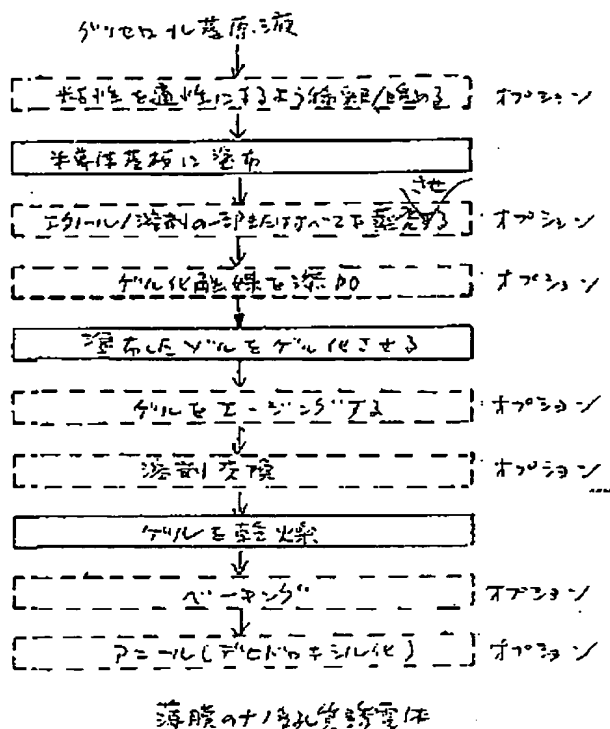
(29)

特開平10-70121

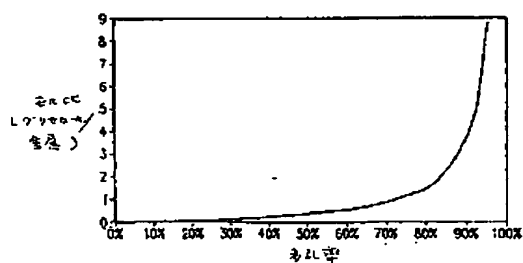
【図11】



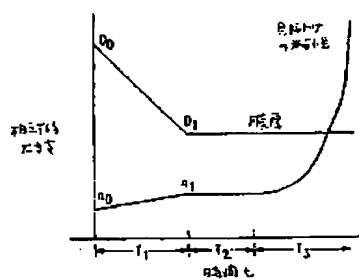
【図13】



【図14】



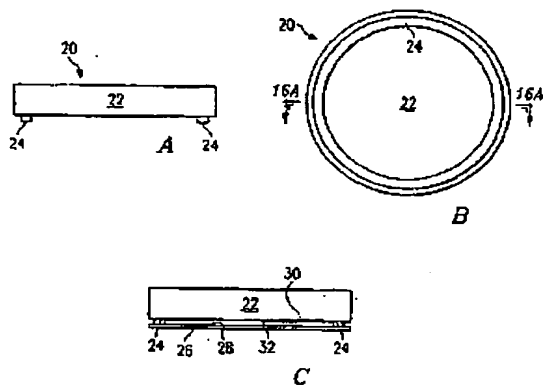
【図15】



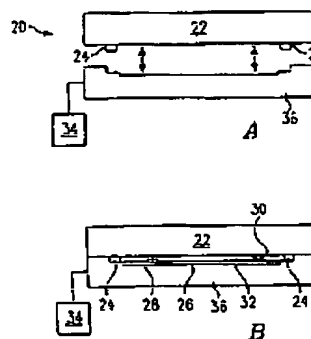
(30)

特開平10-70121

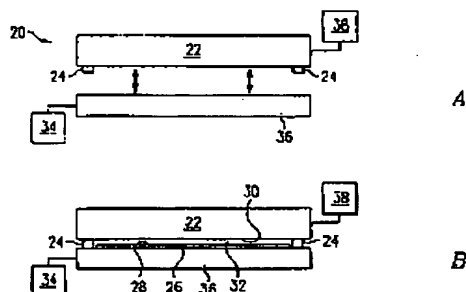
【図16】



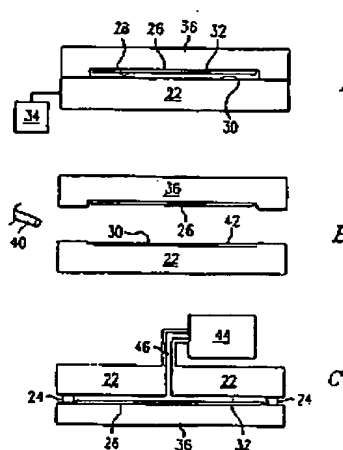
【図17】



【図18】



【図19】



フロントページの続き

(72)発明者 ウィリアム シー. アッカーマン
アメリカ合衆国ニュー メキシコ州アルブ
クエルク, エヌダブリュ, チョウタウ ト
レイル 4809

(72)発明者 シン - ブー ジェン
アメリカ合衆国テキサス州ブラノ, エバー
グリーン ドライブ 2508

(72)発明者 ブルース イー. グネード
アメリカ合衆国テキサス州ダラス, クロス
クリーク 12219

(72)発明者 リチャード エイ. ストルツ
アメリカ合衆国テキサス州ブラノ, スワン
ソン ドライブ 3321

(31)

特開平10-70121

(72)発明者 アロック マスカラ
アメリカ合衆国ニュー メキシコ州アルブ
クエルク, エスイー, シルバー アベニュー
1800

(72)発明者 テレサ ラモス
アメリカ合衆国ニュー メキシコ州アルブ
クエルク, エヌイー, エル モーロ 7517